



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|-----------|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁷ : C04B 35/109, C09K 3/14, B22D 41/32, B24D 3/14 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 00/34201 (43) Date de publication internationale: 15 juin 2000 (15.06.00) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/03057 (22) Date de dépôt international: 8 décembre 1999 (08.12.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/15527 9 décembre 1998 (09.12.98) FR (71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SOCIÉTÉ EUROPEENNE DES PRODUITS REFRACTAIRES [FR/FR]; 18 Rue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): ALEONARD, Bruno, Pascal, Albert [FR/FR]; 27 Place des Carmes, F-84000 Avignon (FR). ZANOLI, Alain, Paul, Bernard [FR/FR]; 4 Rue Neuve Saint-Charles, F-84000 Avignon (FR). (74) Mandataire: COLAS, Jean-Pierre; Cabinet De Boisse et Colas, 37 Avenue Franklin D. Roosevelt, F-75008 Paris (FR). | | (81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| (54) Title: MELTED ALUMINA-ZIRCONIA CERAMIC GRAINS, ABRASIVE TOOLS AND REFRACTORY PARTS PRODUCED FROM SAID GRAINS (54) Titre: GRAINS CERAMIQUES FONDUS ALUMINE-ZIRCONNE, OUTILS ABRASIFS ET PIÈCES REFRACTAIRES PRODUITS A PARTIR DE CES GRAINS (57) Abstract <p>The invention concerns melted alumina-zirconia grains corresponding to the following chemical composition, expressed in mass %: $ZrO_2 + HfO_2$ 10.60 %; Al_2O_3 38 to 90 %; SiO_2 < 0.8 %; impurities < 1.2 %, characterised in that they have a slightly reduced state such that the grains contain less than 100 ppm of carbon and have: a) a porosity, defined by the number of pores with size greater than 20 μm, not more than 6 for grains number F24 (European Federation of the Manufacturers of Abrasive Products F standard), 2 for grains number F60 and 1 for grains number F100; and b) a tenacity, such as defined in the description, of at least 2.5 $Mpa \cdot m^{1/2}$ after calcination at 900 °C for 4 hours. The invention is useful for making abrasive tools and refractory parts.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne des grains d'alumine-zircone fondus présentant l'analyse chimique suivante, en % en masse: $ZrO_2 + HfO_2$: 10-60%; Al_2O_3: 38 à 90%; SiO_2: < 0,8%; Impuretés: < 1,2% caractérisés en ce qu'ils présentent un état légèrement réduit tel que lesdits grains contiennent moins de 100 ppm de carbone, et présentent: a) une porosité, définie par le nombre de pores d'une taille supérieure à 20 μm, au plus égale à 6 pour des grains de numéro F24 (norme FEPA F), 2 pour des grains de numéro F60 et 1 pour des grains de numéro F100, et b) une ténacité, telle que définie dans la description, d'au moins 2,5 $Mpa \cdot m^{1/2}$ après calcination à 900°C sous air pendant 4 heures. Utilisation pour la fabrication d'outils abrasifs et de pièces réfractaires.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|-----------------------|----|--------------------------|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | | de Macédoine | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | ML | Mali | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MN | Mongolie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MR | Mauritanie | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MW | Malawi | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | MX | Mexique | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NE | Niger | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NL | Pays-Bas | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NO | Norvège | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire | NZ | Nouvelle-Zélande | | |
| CM | Cameroun | | démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CN | Chine | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CU | Cuba | KZ | Kazakhstan | RO | Roumanie | | |
| CZ | République tchèque | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| DE | Allemagne | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DK | Danemark | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| EE | Estonie | LR | Libéria | SG | Singapour | | |

GRAINS CERAMIQUES FONDUS ALUMINE-ZIRCON, OUTILS ABRASIFS ET PIECES REFRACTAIRES PRODUITS A PARTIR DE CES GRAINS.

La présente invention concerne un nouveau grain céramique fondu constitué essentiellement d'alumine et de zircone, peu réduit (au sens de l'oxydo-réduction), mais restant compact et conservant de bonnes propriétés mécaniques. L'excellente tenue mécanique et thermique du grain de l'invention le destine particulièrement bien à des applications abrasives, notamment dans les meules à liant vitreux, aussi bien qu'aux applications réfractaires où une bonne tenue à l'oxydation est recherchée.

On classe généralement les outils abrasifs selon le mode de mise en forme des grains céramiques qui les constituent : abrasifs libres (utilisation en projection ou en suspension, sans support), abrasifs appliqués (support de type toiles ou papiers, où les grains sont disposés sur quelques couches) et abrasifs agglomérés (sous forme de meules circulaires, de bâtons etc.). Dans ces derniers, les grains abrasifs sont pressés avec un liant organique ou vitreux (par exemple, un liant constitué d'oxydes, essentiellement silicaté). Ces grains doivent présenter eux-mêmes de bonnes propriétés mécaniques à l'abrasion (ténacité notamment), et donner lieu à une bonne cohésion mécanique avec le liant (solidité de l'interface). On trouve aujourd'hui dans le commerce différentes familles de grains abrasifs permettant de couvrir une large gamme d'applications et de performance : les grains d'oxydes synthétisés par fusion (appelés ici grains fondus) en particulier offrent un excellent compromis qualité / coût de fabrication.

Dans la gamme des grains fondus, des matériaux à base d'alumine et de zircone sont connus de US-A-3 181 939. Ces grains sont généralement composés, en masse, de 10 à 60% de zircone, de 0 à 10% d'un additif, le complément étant l'alumine. En pratique, le taux de zircone des produits du commerce se situe soit autour de 25%, soit de 35 à 50% c'est-à-dire autour de la composition de l'eutectique alumine-zircone située à environ 42% de zircone, comme décrit dans le brevet US-A-3 891 408. Cette dernière référence indique que les produits autour de l'eutectique offrent de meilleures performances abrasives que les grains alumineux surtout s'ils sont solidifiés très rapidement de manière que l'essentiel de la structure soit composé de colonies eutectiques et que, dans les colonies eutectiques, les espaces interlamellaires ou interfibres soient inférieurs à 4000 Å, les colonies eutectiques étant orientées perpendiculairement au front de solidification. Ce type de structure unique réalise, pour les applications abrasives, un excellent équilibre entre la résistance mécanique

requis pour une utilisation maximale du grain et la microfracturation en cours d'utilisation nécessaire à une bonne régénération des surfaces de coupe. Par ailleurs, il est connu qu'il est préférable d'utiliser des produits dans lesquels la zircone est présente sous sa forme allotropique quadratique (voire cubique), et non sous forme monoclinique. Des stabilisants, tels que l'oxyde d'yttrium ajouté à raison de jusqu'à 2% selon US-A-4 457 767 ou l'oxyde de titane ajouté à raison de jusqu'à 10% selon DE-C-4306966, sont ainsi connus pour améliorer le pouvoir abrasif des grains alumine-zircone. L'oxyde de magnésium a été également cité comme additif possible, mais au-delà d'une teneur de quelques points, sa présence conduit à la formation de spinelle avec l'alumine jusqu'à disparition du corindon, d'où une moindre performance mécanique.

Les grains alumine-zircone sont aussi des grains de choix pour des applications réfractaires, en particulier pour la fabrication des busettes ou plaques à tiroir employées dans la coulée continue de l'acier. Les grains sont incorporés dans des matrices contenant souvent du carbone (produits « noirs »), mais également dans des matrices d'oxydes (produits « blancs », frittés), notamment d'alumine. Pour les applications réfractaires, la résistance aux traitements thermiques est essentielle, que ce soit pendant la mise en forme des pièces ou en service. En conséquence, outre la nécessité de présenter de faibles dilatations thermiques (afin de minimiser les contraintes sur la matrice), le grain doit posséder après calcination des propriétés mécaniques suffisantes pour ne pas conduire lui-même à la ruine de la pièce. Ces exigences positionnent très avantageusement les grains d'alumine-zircone contenant, comme pour les applications abrasives, autour de 25 ou de 42% de zircone. Les compositions à 42% de zircone en particulier présentent une bonne tenue mécanique, une faible dilatation thermique ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Cette dernière est améliorée sur des produits à base de grains compacts et exempts de fissurations. En effet, pores et fissures constituent à l'application des zones de pénétration des liquides en fusion, et donc de corrosion, privilégiées. Bien entendu, la bonne tenue mécanique du matériau nécessite également une faible teneur en défauts, comme les pores ou les fissures. A cet effet, afin d'éviter les changements de volume, et les fissures associées, induits par la transformation en température de la zircone monoclinique, la zircone peut être stabilisée par l'ajout de dopants, comme les oxydes de titane ou d'yttrium, combiné ou non avec une trempe du produit, qui elle favorise la stabilisation de la zircone sous forme quadratique, voire cubique.

Du point de vue du procédé, le matériau est élaboré par fusion de matières premières de puretés variables dans des conditions réductrices, avec notamment ajout d'une source de carbone (coke de pétrole, brai ou charbon) dans le four. On préfère en général procéder à un refroidissement rapide pour favoriser l'obtention de structures fines et orientées en mettant en oeuvre des dispositifs, tels que celui décrit dans US-A-3 993 119, de coulée entre plaques minces métalliques. Enfin, le matériau produit est broyé, par exemple sur des broyeurs à rouleaux, puis tamisé et classifié en séries de distributions granulométriques (« grits ») répondant à des normes précises (par exemple FEPA).

10 L'élaboration en conditions réductrices contribue à réduire la teneur en impuretés du produit coulé et permet l'obtention d'un matériau compact à bonnes propriétés mécaniques. D'autres effets bénéfiques peuvent être invoqués, notamment sur la stabilisation de la zircone quadratique (voir DE-C- 4 306 966). En tout état de cause, les qualités préférées pour les applications (meules organiques, abrasifs
15 appliqués ou réfractaires « noirs ») dans l'art antérieur sont toujours réduites et contiennent de ce fait du carbone, des sous-oxydes et/ou des espèces métalliques ou carburées. US-A-3 891 408 indique clairement que les produits les moins réduits [donnés à moins de 0,5% (5000 ppm) de carbone] présentent de plus faibles performances abrasives. US-A-5 143 522 mentionne des produits contenant de 300 à
20 5000 ppm de carbone (exemples selon l'invention) et 100 ou 200 ppm (exemples comparatifs moins performants). Ces teneurs élevées témoignent de l'état réduit des grains : elles garantissent de bonnes performances, que ce soit dans les abrasifs appliqués ou en meules à liant organique.

L'utilisation de ces grains alumine-zircone réduits pour la production de meules
25 à liant minéral vitreux n'a, toutefois, pas connu de succès en raison d'une incompatibilité de ces grains avec les liants vitreux typiquement utilisés dans les abrasifs agglomérés et, à la connaissance de la Demanderesse, il n'existe aucun article de ce genre sur le marché. Les meules à liant minéral vitreux, disponibles actuellement dans le commerce, sont produites à partir de grains de corindon fondus ou frittés.

30 D'après les études menées par la Demanderesse, l'incompatibilité entre les grains et le liant vitreux est liée à l'état très réduit de ces grains. En effet, nous avons trouvé qu'un grain céramique trop réduit réagit lors de la cuisson des meules vitrifiées en libérant des bulles dans le liant, ce qui affaiblit notablement les propriétés mécaniques de la meule. Un grain fortement réduit

conduit même à une expansion volumique importante de la meule, immédiatement perceptible à l'oeil. Sans vouloir être liés à une théorie quelconque, nous pensons que le contact en atmosphère oxydante et à haute température (plus de 900°C pendant plusieurs heures) d'un produit sous-oxydé à base d'alumine et de zircon avec un ensemble d'oxydes de stabilité moindre (comme les liants silicatés) donne lieu naturellement à des réactions rédox, s'accompagnant de dégagements gazeux et/ou de fortes dilatations fragilisant le grain et son interface avec le liant de la meule. De façon analogue, pour les applications réfractaires, la résistance à la réoxydation du grain est un aspect particulièrement important, à la fois dans l'élaboration (pour les réfractaires « blancs ») et durant l'utilisation (oxydation par les laitiers pour tous les réfractaires d'aciérie). Les grains réduits ne conviennent pas pour les utilisations en produits blancs, étant, en effet le siège de fracturations multiples et de dilatations volumiques rédhibitoires durant la mise en oeuvre des pièces. Plus généralement, pour l'ensemble des réfractaires d'aciérie, les grains réduits ne favorisent pas la résistance à l'oxydation par les laitiers.

Afin de surmonter ces problèmes, nous avons pensé à produire des grains fondus alumine-zircon moins réduits.

Une première approche a consisté à faire subir à des matériaux « classiques » (réduits) un traitement thermique sous atmosphère oxydante, une fois solidifiés. Cependant, nous avons observé que ceci entraîne une chute de la performance desdits grains à un point où on ne tire plus aucun bénéfice du matériau d'alumine-zircon ; les tests mécaniques montrent (voir exemples) en effet que les grains classiques ainsi traités ont des performances bien moindres que celles des produits fondus en corindon de référence. Ceci vient confirmer des essais ponctuels relatés dans US-A- 3 891 408 ou DE-C-4306966 qui indiquent effectivement une chute de performance liée à un traitement thermique.

Une seconde approche a consisté à oxyder le bain de fusion avant la coulée par des techniques connues telles que le réglage de l'énergie de fusion pour les fours ouverts à l'air libre- (le produit obtenu sera d'autant plus oxydé que l'énergie fournie lors de la fusion sera importante), l'ajustement de la longueur des arcs, l'insufflation de gaz oxydants... Cependant nous avons constaté que de telles conditions d'élaboration conduisent généralement à des matériaux poreux, ce qui provoque une baisse des performances mécaniques de ces matériaux.

En variante, le liquide fondu peut être oxydé à la solidification, notamment par dispersion à l'air. Cependant, la réoxydation d'un liquide réduit produit des boursouflures (de la porosité) à la surface en contact avec l'air ambiant pendant la solidification, que ce soit sur des granulats obtenus par dispersion à l'air ou à la surface supérieure des moules de coulée.

Enfin, on peut noter que pour pallier le problème de la porosité une autre solution possible serait l'ajout de quelques pourcents de silice dans la composition. Il apparaît ainsi une phase silicatée qui permet de réduire la porosité. Cependant la présence de silice est néfaste aux propriétés mécaniques des grains. US-A-3 891 408 et US-A-5 143 522 indiquent d'ailleurs que des quantités notables de SiO_2 (1% maximum pour ces deux brevets) ou Na_2O (0,1% maximum) sont à éviter.

Les approches présentées ci-dessus sont les plus simples à mettre en oeuvre mais, malheureusement, les produits qui en découlent ne présentent pas les caractéristiques requises.

De façon surprenante, nous avons trouvé que des grains alumine-zircone fondus à propriétés supérieures peuvent être obtenus avec un réglage approprié et fin des conditions d'élaboration de la fusion.

Nous avons en effet observé qu'il existe une plage d'état d'oxydo-réduction où les grains d'alumine-zircone fondus peuvent être obtenus compacts et peu réduits, avec de bonnes propriétés mécaniques. De plus, on constate que les grains de l'invention possèdent une teneur en zircone quadratique proche de celle des produits "classiques" réduits.

Toute granulométrie des grains ("grit") indiquée ci-après est donnée en numéro de grain conformément à la norme FEPA "F".

Plus particulièrement, l'invention concerne des grains d'alumine-zircone fondus présentant l'analyse chimique suivante, en % en masse :

| | | | | | | |
|----|---------------------------------|------------------------------|----|------------|-----------------|------------|
| 25 | $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: | 10-60%, | de | préférence | 35-50% | et |
| | | | | | avantageusement | 38-45% |
| | Al_2O_3 : | 38 | à | 90%, | de | préférence |
| | | | | | | 48-65% |
| | | | | | avantageusement | 53-62% |
| | SiO_2 : | < 0,8%, de préférence < 0,4% | | | | |
| 30 | Impuretés : | < 1,2% | | | | |

caractérisés en ce qu'ils présentent un état légèrement réduit tel que lesdits grains contiennent moins de 100 ppm de carbone, de préférence moins de 50 ppm de carbone, et présentent :

a) une porosité, définie par le nombre de pores d'une taille supérieure à 20 μm , au plus égale à 6 pour des grains de numéro F24 (norme FEPA "F"), 2 pour des grains de numéro F60 et 1 pour des grains de numéro F100,

b) une ténacité, telle que définie ci-après, d'au moins $2,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ après
5 calcination à 900°C sous air pendant 4 heures.

Note : les teneurs en oxydes données ci-dessus se rapportent en fait aux teneurs globales pour chacun des éléments chimiques correspondants, exprimées sous la forme de l'oxyde le plus stable, selon la convention habituelle de l'industrie ; sont
inclus donc les sous-oxydes et éventuellement nitrures, oxynitrures, carbures,
10 oxycarbures, carbonitrures, ou même les espèces métalliques des éléments sus-mentionnés.

De préférence, les grains de l'invention présentent, en outre, une résistance à l'impact après calcination à 900°C sous air pendant 4 heures, telle que définie par l'essai défini dans la description, au moins égale à 40 pour des grains de numéro F24,
15 à 50 pour des grains de numéro F60 et à 60 pour des grains de numéro F100.

Facultativement, les grains de l'invention peuvent contenir jusqu'à 10% en masse, de préférence jusqu'à 3% en masse, d'au moins un additif, la proportion de cet additif venant en substitution d'une partie de Al_2O_3 .

De préférence, les grains de l'invention ont un numéro de grain allant de F12 à
20 F120 selon la norme FEPA "F".

De préférence également, les grains de l'invention présentent une teneur en espèces réduites telle qu'ils libèrent, dans le test d'attaque acide défini ci-après, moins de 50 cm^3 d'hydrogène par 100 g de grains, avantageusement moins de 25 $\text{cm}^3/100\text{ g}$.

Bien que la teneur en carbone puisse être théoriquement nulle, elle sera, dans
25 la plupart des cas, d'au moins 10 ppm.

Le terme « additif » recouvre les additifs utilisés usuellement dans les produits alumine-zircone, notamment les stabilisants de la zircone, tels que l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de titane, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium et des oxydes de terres rares, par exemple de néodyme, de lanthane, de cérium, de dysprosium et d'erbium.
30 Le terme comprend également les mélanges de ces oxydes. L'oxyde d'yttrium est un additif particulièrement préféré, de préférence en une proportion de 0,3 à 2% en masse. En ce qui concerne l'oxyde de titane, et l'oxyde de magnésium, les proportions préférées sont de 1-3% et 1-2% en masse, respectivement.

Par « impuretés » on entend tout composé autre que ceux déjà mentionnés, en particulier ceux faisant parti du groupe des oxydes, nitrures, oxynitrures, carbures, oxycarbures, carbonitrures de sodium et autres métaux alcalins, de fer, et de vanadium ainsi que lesdits métaux sous forme métallique. L'oxyde d'hafnium, naturellement
5 présent dans les sources de zircone à des teneurs inférieures à 2% par rapport à la zircone, n'est pas considéré comme une impureté. Les teneurs en zircone exprimées ici, déterminées par fluorescence des rayons X, incluent l'oxyde d'hafnium.

Le caractère peu réduit des grains de l'invention garantit, comme nous l'avons mis en évidence, une bonne compatibilité avec les liants minéraux vitreux utilisés
10 pour les meules vitrifiées, et les matrices d'oxydes utilisés pour les applications réfractaires. Les grains de l'invention sont potentiellement utiles dans toute autre application où un matériau alumine-zircone résistant à l'oxydation peut être bénéfique, plus particulièrement toute application où le produit est exposé à l'air à des températures supérieures à 700°C. Grâce à leur compacité (par contrôle de
15 l'élaboration) et à leur ténacité, les grains de l'invention présentent des propriétés de résistance à l'impact, supérieures à celles des grains alumineux fondus. Celles-ci les rendent donc toujours intéressants pour les applications classiques des grains alumine-zircone : meules à liant organique et abrasifs appliqués, projection/sablage, polissage avec suspensions, et réfractaires « noirs ».

20 L'invention concerne également des outils abrasifs constitués de grains abrasifs liés par un liant ou déposés en couche sur un support souple et retenus par un liant, caractérisés en ce qu'au moins une partie des grains abrasifs sont conformes à l'invention. Des exemples de tels outils sont des meules, des papiers abrasifs ou des toiles abrasives. L'invention concerne, en outre, des pièces réfractaires constituées de
25 grains d'alumine-zircone incorporés dans une matrice, caractérisées en ce que les grains d'alumine-zircone sont, au moins en partie, conformes à l'invention. L'invention concerne, enfin, l'utilisation desdites pièces réfractaires dans la coulée continue de l'acier, notamment comme plaques à tiroir.

Les exemples qui vont suivre sont donnés dans le but d'illustrer l'invention
30 mais ne sont en aucun cas limitatifs. Pour ces exemples, nous avons choisi de travailler avec deux types de grains, ceux ayant une teneur en zircone de 35 à 50 % en poids, appelés ci-après produits à environ 42% de zircone (valeur proche de la valeur eutectique), et ceux ayant une teneur en zircone inférieure à 35% en poids, appelés ci-après produits à environ 25% de zircone.

Exemples 1-12 (produits à 42% environ de zircone)

Nous avons tout d'abord étudié les grains alumine-zircone sans additif afin de mettre en évidence les avantages offerts par l'invention même sans ajout de stabilisant. Puis nous avons utilisé des stabilisants, en l'espèce les oxydes d'yttrium, de titane et de magnésium. Les teneurs pour ces derniers (dans le cas de produits à environ 42% de zircone) sont respectivement centrées autour de 0,7%, 2,7% et 1,8% : les deux premières valeurs sont des valeurs typiques des produits (réduits) du commerce considérées comme préférées dans US-A-4 457 767 (valeur haute de la revendication 2) et DE-C-4306966 (exemple 4) respectivement, toutes deux garantissant de fortes teneurs en zircone quadratique ; la teneur en magnésie réalise un bon compromis entre une stabilisation efficace de la zircone et une présence de phase spinelle encore peu importante. Dans le cas des compositions autres que celles à environ 42% de zircone, on ajuste la teneur en stabilisant proportionnellement au taux de zircone global.

Les produits donnés en exemples ont été élaborés à partir des matières premières suivantes : alumine Bayer sous-calcinée à basse teneur en soude ($<0,3\%$), matériau zirconifère CC10 à fortes teneurs en zircone + hafnium ($>98\%$) disponible auprès de la Demanderesse, coke de pétrole, et copeaux d'aluminium métallique. Les additifs sont apportés par des matières pures à plus de 96% dans l'oxyde correspondant.

Les analyses chimiques des produits obtenus sont données dans le tableau 1. Les produits ont été préparés suivant les modes opératoires décrits ci-dessous :

- pour les exemples 1, 2, 3, 4 : (dits « produits réduits »)

la fabrication a été réalisée suivant le mode classique bien connu de l'homme de l'art : mélange des matières premières, fusion dans un four à arc électrique monophasé de type Héroult à électrodes en graphite avec une cuve de four de 0,8 m de diamètre, une tension de 160-175 V (arcs courts) et une énergie électrique spécifique fournie de 2,0 à 2,6 kWh/kg chargé. On introduit dans la composition chargée au minimum 2% (jusqu'à 2,8% et plus) de coke de pétrole selon l'état du four et environ 2,5% de copeaux d'aluminium. Le liquide en fusion est ensuite brusquement refroidi grâce à la machine décrite dans US-A-3 993 119. Les grains sont ensuite broyés et classés selon leur granulométrie ; on retient des granulométries comprises entre F 24 et F 100 c'est-à-dire des grains de taille médiane supérieure à 100 μm . Les grains caractérisés dans ces exemples et les suivants ont tous une densité apparente (à l'état non tassé)

typiquement comprise entre 1,9 et 2 en F24, 1,75 et 1,85 en F60, et 1,7 et 1,8 en F100, ce qui correspond à des grains broyés simplement et sans traitement de forme (concassage en broyeur à mâchoires et passage -2 à 3 passes- au broyeur à rouleaux). Cette densité apparente est déterminée en remplissant un récipient de volume connu, tout en évitant les vibrations, avec les grains à mesurer en laissant tomber librement les grains dans le récipient. On détermine la masse des grains contenus dans le récipient. La densité apparente est le quotient de cette masse par la masse d'eau équivalente au volume du récipient.

- pour les exemples 5, 6, 7, 8 : (dits « produits de l'invention »)

les matières premières ont été mélangées, puis fondues dans un four à arc électrique de même type que précédemment, une tension de 175-205 V (arcs longs) et une énergie électrique spécifique fournie d'environ 2,7 à 3,3 kWh/kg chargé. Ce dernier chiffre peut être moins élevé dans le cas d'une cuve de taille industrielle (jusqu'à 2 kWh/kg chargé) selon les conditions thermiques du four. On introduit dans la composition chargée environ 0,8% de coke, avec environ 2,5% d'aluminium métallique selon la configuration préférée. Le taux d'introduction des réducteurs dépend également de la teneur en impuretés (notamment oxydes de sodium et de silicium) des lots de matières premières et on pourra en conséquence réajuster sur une certaine plage l'énergie de fusion à appliquer. Le liquide en fusion est ensuite brusquement refroidi dans un moule métallique comme indiqué précédemment. En pratique, on essaie de se positionner en oxydo-réduction de telle sorte que les écailles recueillies soient compactes (inspection visuelle, pesée hydrostatique à ramener à la densité attendue) tout en restant de couleur claire (éviter les couleurs foncées, caractéristiques -sauf dans le cas de l'ajout d'oxyde de titane- d'une réduction trop avancée). Les grains sont ensuite broyés et classés selon leur granulométrie.

- pour les exemples 9, 10, 11, 12 : (dits « produits poreux »)

Les produits ont été obtenus par fusion des matières premières en conditions plus oxydantes. On opère au-dessus de 190 V avec une énergie de fusion spécifique supérieure à 3 kWh / kg chargé. On introduit 0,8% de coke au maximum dans la composition chargée dans le four, soit le minimum nécessaire pour assurer une réduction dans un premier temps des impuretés et notamment des oxydes de sodium et de silicium. On n'introduit pas d'aluminium. On peut opter pour une oxydation par

insufflation de gaz dans le bain de fusion, mais celle-ci ne diminue en rien l'apparition de porosité. Le liquide en fusion est ensuite brusquement refroidi comme indiqué précédemment. Les grains sont ensuite broyés et classés selon leur granulométrie.

Les grains obtenus sont caractérisés chimiquement, hors teneur en
5 carbone, par fluorescence des rayons X. Le taux de carbone reflète
directement (en parallèle du test d'attaque acide) l'état d'oxydo-réduction. Il
est mesuré par absorption infrarouge (appareil LECO, modèle CS300). Pour ce
faire, on broie le produit après séparation magnétique dans un bol de broyage
exempt de carbone (par exemple en alumine-zircone-silice fondue) jusqu'à
10 l'obtention d'une poudre passant au tamis de 160 μm . On veille en particulier
à éviter tout contact du produit avec des sources de carbone (mains de
l'opérateur, papier) ; la poudre est transférée directement dans le pot pour
analyse. On suit enfin la procédure d'analyse LECO en portant la poudre à
1600-1650°C sous courant d'oxygène, avec un fondant et un accélérateur de
15 combustion.

Le test d'attaque acide consiste à doser l'hydrogène gazeux dégagé par attaque
à chaud du produit avec un mélange d'acide chlorhydrique et fluorhydrique. On
mesure ainsi l'importance de la réoxydation des espèces sous-oxydées (sous-oxydes,
jusqu'au métal).

20 Pour ce faire, on broie le produit, après séparation magnétique, dans un bol de
broyage fait de matériau oxydé (par exemple, une alumine-zircone-silice fondue)
jusqu'à obtention d'une poudre passant au tamis de 160 μm . On prélève de 2 à 10g de
produit que l'on place dans un réacteur en polypropylène d'environ 100 cm^3 . On
ajoute ensuite 25 ml du mélange d'acide suivant : (pour un litre) 250 ml de HF à 40%,
25 375 ml de HCl à 37%, enfin 375 ml d'eau. Après fermeture du réacteur, on réalise
l'attaque à 80°C environ au bain-marie pendant 15 minutes en agitant de temps à
autre. Après refroidissement du réacteur, on prélève à l'aide d'une seringue au travers
d'un septum environ 0,5 ml que l'on injecte dans un chromatographe en phase
gazeuse en détection catharomètre (avec pour la colonne de séparation un tamis
30 moléculaire de 5 Å et de l'argon pour gaz vecteur). On exprime le résultat en volume
de gaz en conditions normales pour 100g de produit.

L'ensemble des données d'analyse chimique et d'oxydo-réduction est
rassemblé dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

| N° exemple | 1* | 2* | 3* | 4* | 5 | 6 | 7 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ZrO ₂ (% masse) | 39,6 | 41,9 | 38,8 | 39,5 | 38,8 | 41,4 | 40,6 |
| SiO ₂ (% masse) | 0,12 | 0,16 | 0,19 | 0,24 | 0,19 | 0,19 | 0,22 |
| Na ₂ O (% masse) | 0,08 | 0,06 | <0,05 | 0,09 | 0,09 | 0,08 | <0,05 |
| Y ₂ O ₃ (% masse) | / | 0,76 | / | / | / | 0,81 | / |
| TiO ₂ (% masse) | / | / | 2,18 | / | / | / | 2,59 |
| MgO (% masse) | / | / | / | 1,85 | / | / | / |
| Al ₂ O ₃ (% masse) | compl. | compl. | compl. | compl. | compl. | compl. | compl. |
| Carbone (ppm) | 180 | 145 | 200 | 220 | 60 | 45 | 95 |
| H ₂ (cm ³ /100g) | 82 | 48 | 73 | 60 | 30 | 21 | 44 |

| N° exemple | 8 | 9* | 10* | 11* | 12* | Réf. |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ZrO ₂ (% masse) | 40,6 | 42,1 | 41,2 | 41,2 | 41,7 | / |
| SiO ₂ (% masse) | 0,29 | 0,15 | 0,21 | 0,28 | 0,36 | 0.10 |
| Na ₂ O (% masse) | 0,13 | 0,06 | 0,09 | 0,08 | 0,22 | < 0.05 |
| Y ₂ O ₃ (% masse) | / | / | 0,75 | / | / | / |
| TiO ₂ (% masse) | / | / | / | 2,98 | / | 0.4 |
| MgO (% masse) | 1,90 | / | / | / | 1,66 | < 0.05 |
| Al ₂ O ₃ (% masse) | compl. | compl. | compl. | compl. | compl. | compl. |
| Carbone (ppm) | 50 | 40 | 20 | 30 | 45 | / |
| H ₂ (cm ³ /100g) | 26 | 16 | 14 | 14 | 7 | / |

* : exemple en dehors de l'invention.

- 5 / : signifie qu'on n'a pas ajouté volontairement de cet oxyde mais que la composition peut contenir $\leq 0,20\%$ en masse de Y₂O₃ ou TiO₂ et $\leq 0,06\%$ en masse de MgO, en provenance des matières premières utilisées.

10 Le grain de référence est un grain alumineux fondu, commercialisé sous l'appellation 32A par la Société SAINT-GOBAIN INDUSTRIAL CERAMICS et actuellement reconnu comme grain de référence pour des applications en meules vitrifiées.

Afin de caractériser les propriétés mécaniques des grains à la fois utilisés seuls et avec un liant vitreux, nous avons eu recours aux trois tests A, B et C décrits ci-après :

A) Détermination de la résistance à l'impact :

Le test vise à déterminer la fraction de grains survivants d'une tranche granulométrique donnée après une sollicitation dans un bol de broyage en acier : il constitue une

5 évaluation en dynamique de la résistance mécanique des grains.

I - Préparation des grains pour le test :

1 - Tamisage de la fraction à tester :

- 710 / 850 μm pour représenter le grain de numéro F24 ;
- 10 - 300 / 355 μm pour représenter le grain de numéro F60 ;
- 150/180 μm pour représenter le grain de numéro F100.

Ce tamisage est réalisé sur une tamiseuse vibratoire de type ROTAP, standard dans l'industrie.

2 - Déferrage de l'échantillon avant le test par séparation magnétique.

- 15 3 - Etuvage de l'échantillon à 150°C durant 15 minutes et refroidissement dans un dessiccateur.

II - Matériel utilisé pour le test :

1 - Le broyeur tournant AUREC type T100 couramment utilisé pour le broyage de poudres pour analyses chimiques. Celui-ci est monté sur suspensions (6 ressorts) et

20 met en mouvement un bol cylindrique creux contenant les grains et un palet libre glissant. Les grains sont sollicités uniquement par les impacts du palet.

2 - Un bol de broyage en acier (nuance Z160 C 12) aux dimensions suivantes : hauteur de 18 mm, diamètre intérieur de 139 mm.

3 - Un palet cylindrique creux (diamètre 75 mm, hauteur 46 mm avec une

25 épaisseur de paroi de 10 mm) de la nuance Z200C12 et de masse 889 g.

III- Test de résistance à l'impact :

1 - Nettoyage du bol à l'air comprimé.

2 - Un lot de 25 grammes de produit à tester dans la tranche granulométrique concernée est introduit entre la paroi et le palet du bol de broyage. Le broyeur AUREC

30 est mis en route à sa vitesse nominale (1400 tours/mn) pour une durée de 40 secondes. La poudre et les grains sont ensuite extraits du bol de broyage à l'aide d'un pinceau (n° 50) pour analyse de la répartition granulométrique. Le produit est ainsi introduit dans une série de tamis de 200 mm de diamètre. Le tout est laissé sur la tamiseuse ROTAP pendant 12 minutes, avec les tamis Ti suivants :

| N° de grain | Tranche Testée | Tamis utilisés (ouverture en μm) | | | | | |
|-------------|-----------------------|--|-----|-----|-----|-----|----|
| | | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T6 |
| F24 | 710/850 μm | 710 | 600 | 425 | 250 | 106 | 40 |
| F60 | 300/355 μm | 300 | 250 | 125 | 75 | 40 | |
| F100 | 150/180 μm | 150 | 125 | 75 | 40 | | |

IV - Mesure de la résistance à l'impact :

La valeur de la résistance à la fracture est donnée par la somme des refus des deux premiers tamis (710 μm + 600 μm , par exemple dans le cas de la tranche 710/850 μm). Cette valeur est exprimée en pour-cent de la masse initiale introduite dans le bol de broyage. La totalisation des refus T1 + T2 indique la résistance du matériau.

B) Détermination de la ténacité par indentation, selon des procédures standard pour les oxydes :

I - On réalise un enrobage de grains (de préférence du grain de numéro F24 pour éviter les phénomènes de glissement grain / enrobage, mais la ténacité est en fait une valeur locale intrinsèque, indépendante du numéro de grain choisi). On utilise pour l'enrobage de la résine époxy Epomet noire, réf. N° 203 380 064, vendue par la Société BUEHLER.

II - On vient indenter (aléatoirement dans la structure, à plus de 60 μm du bord des grains enrobés et chaque fois sur un grain différent) par un diamant Vickers, chargé à 500g à une vitesse de 0,5 $\mu\text{m/s}$.

III - On évalue la longueur des fissures obtenues (fissures radiales nettes à partir des quatre coins de l'empreinte d'indentation) ; un matériau très fragile, de ténacité largement inférieure à 2,5MPa.m^{1/2}, donne lieu, aux charges considérées, à une multifissuration ou à un écaillage en bord d'empreinte catastrophique, ce qui empêche un calcul de ténacité rigoureux. Ne sont prises en compte pour l'estimation de la ténacité que les empreintes à bord rectiligne (absence d'écaillage), dont les coins forment le point de départ de fissures simples sans fissurations multiples ni fissures en boucle entre deux bords d'empreinte (écaillage). Un échantillon donnant lieu à 5 empreintes correctes (sur au maximum 15 essais) donne lieu à un calcul de ténacité (moyenne des 5 valeurs) ; on considère que l'échantillon donne lieu à de la multifissuration catastrophique dans le cas contraire. Les empreintes manifestement entachées d'une erreur de manipulation (notamment défaut de planéité du polissage) ne sont pas considérées dans le nombre d'essais.

IV - La ténacité du matériau est donnée par la formule classique suivante, due à Liang :

$$K_{IC} = 0.5173 \left(\frac{Ha^{1/2}}{\alpha} \right) \left(\frac{E}{H} \right)^{0.4} \left(\frac{c}{a} \right)^{(c/18a)^{-1.51}}$$

$$\alpha = f(\nu) = 14 \left[1 - 8 \left(\frac{4\nu - 0.5}{1 + \nu} \right)^4 \right]$$

où : ν est le coefficient de Poisson du matériau, pris à 0,27.

E est le module d'Young. Celui-ci est évalué à 300 GPa pour un matériau à 42% de zircone, 350 GPa pour un matériau à 25% de zircone (valeurs effectivement mesurées), et entre ces deux points fixes, on applique pour les

5

exemples cités, une loi de variation proportionnelle à la teneur en zircone.
H est la dureté du matériau, homogène à une pression, estimée à partir de la taille d'empreinte de la façon classique, mais à des charges plus faibles pour éviter la fissuration du matériau. On a recours à un appareil de nano-indentation muni d'une pointe Berkowich chargée à 50 g avec une vitesse de

10

descente à charge imposée de 10 mN.S⁻¹. On utilise le même enrobage que pour la ténacité.
a est la taille d'empreinte (moyenne des demi-diagonales).

15

c est la longueur moyenne de fissure, comptée à partir du centre de l'empreinte.

Pour ces deux tests sur grains les produits sont calcinés au préalable afin de rendre compte de leurs conditions d'utilisation et/ou de mise en œuvre. Le cycle de calcination choisi est un échelon de température sous air de 20°C-900°C-20°C avec un palier de 4 h à 900°C.

20

C) Une autre procédure évalue la qualité mécanique de l'interface grains / liant de meules vitrifiées.

Nous avons donc mis en forme les grains avec un liant silicaté traditionnel, selon des méthodes connues de l'homme de l'art (cuisson à 900°C). On a réalisé de petites barrettes dont les modules de rupture (MdR) sont évalués en flexion trois points,

25

selon la formule (MdR en MPa) : $3FL/2e^2l$

où : F = force en Newtons

L = entraxe des rouleaux inférieurs en mm

e = épaisseur de l'éprouvette en mm

l = largeur de l'éprouvette en mm

De faibles valeurs du MdR traduisent une tendance à la rupture et à la friabilité et entraînent un mauvais comportement à l'application, voire à un éclatement de la meule (aspect sécurité).

Enfin, il a été nécessaire de définir un critère de porosité sur grains adapté aux
5 tailles de grains considérées et aux niveaux de porosité recherchés.

I.- Préparation des grains pour le test :

1 - Tamisage de la fraction à tester :

- 710-850 μm pour représenter le grain de numéro F24 ;
- 250-300 μm pour représenter le grain de numéro F60 ;
- 10 - 106-180 μm pour représenter le grain de numéro F100.

Ce tamisage est réalisé sur tamiseuse standard LABO-MODERNE.

2- Déferrage de l'échantillon avant le test.

3- Etuvage de l'échantillon à 150°C durant 15 minutes et refroidissement dans un dessiccateur.

15 4- Enrobage de 1 gramme de grains dans la résine ARALDITE à l'aide de la machine d'enrobage BUEHLER PNEUMET 3.

5- Polissage des enrobages sur un disque de feutre sur lequel on dépose de la pâte diamantée PRESI MECAPREX D.E. 1 μm et du diluant D.E. ROUGE pour pâte diamantée. Le polissage doit être doux et dure environ 2 heures. Procéder par étapes
20 de 15 à 20 minutes environ afin de permettre aux contraintes exercées sur les grains de se relâcher. Le polissage peut être éventuellement fini à la pâte diamantée PRESI MECAPREX D.E. ¼ μm afin d'enlever les dernières rayures. Ce mode de polissage extrêmement fin vise à minimiser les effets d'arrachement qui pourraient être confondus avec de la porosité.

25 6 - Passage de l'échantillon poli dans un bac à ultrasons BIOBLOCK 88155 pendant une dizaine de minutes.

II - Matériel utilisé pour la mesure :

Microscope optique REICHERT POLYVAR 2.

III - Comptage des pores :

30 1 - Nettoyage de l'échantillon poli à l'air comprimé.

2 - Un échantillon poli de produit à tester dans la tranche granulométrique concernée est introduit sous le microscope. On choisit une lumière réfléchissante. Le grossissement du microscope est adapté en fonction de la tranche granulométrique étudiée (v. tableau ci-dessous).

| N° de grain | Tranche granulométrique | Grossissement |
|-------------|-------------------------|---------------|
| F24 | 710-850 μm | x 50 |
| F60 | 250-300 μm | x 100 |
| F100 | 106-180 μm | x 200 |

3 - A l'aide du réticule du microscope, une zone d'étude est délimitée. Cette zone doit compter de 10 à 20 grains. La mesure s'effectuera sur cinq zones du même type par échantillon.

4 - Le nombre de pores et le nombre de grains par zone est compté en tenant compte des critères permettant d'éliminer l'arrachement dû au polissage (détails des critères dans le tableau ci-dessous).

| | |
|-----|---|
| 1 - | seuls les pores dont le diamètre du cercle circonscrit est supérieur à 20 μm sont pris en compte ; nous considérons en effet que ce sont les seuls qui jouent un rôle significatif dans l'affaiblissement mécanique des grains. |
| 2 - | des pores dont le diamètre est compris entre 20 et 50 μm , seuls ceux parfaitement sphériques sont comptés ; |
| 3 - | si les pores sphériques forment une ligne ou une courbe, ils sont rejetés car dus à l'arrachement pendant le polissage ; |
| 4 - | si les pores sphériques se situent à la jonction entre deux phases (eutectique-alumine primaire), alors ils sont considérés comme de l'arrachement; |
| 5 - | pour les pores supérieurs à 50 μm , on s'accorde un facteur de forme moins précis, on considère comme un pore toute forme bien définie allant de la sphère à l'ovoïde. Les pores supérieurs à 50 μm sont plus souvent soumis à l'arrachement mais restent suffisamment réguliers pour que l'on ne les confonde pas avec de l'arrachement pur et simple. C'est pourquoi on se permet une plus grande flexibilité vis-à-vis de ces pores. |

IV - Estimation de la porosité des grains :

La porosité est estimée par le rapport du nombre de pores au nombre de grains. Le nombre de pores et le nombre de grains sont obtenus par la somme de toutes les zones de l'échantillon. La valeur de la porosité est exprimée en nombre de pores par grain. Les études de reproductibilité effectuées ont donné une précision de mesure de 5%.

Cette procédure se prêterait tout à fait à une méthode d'analyse d'image.

Nous avons tout d'abord étudié la tenue thermique des produits réduits. Les exemples 1, 2, 3 et 4 ainsi que le produit de référence ont été portés à 900°C pendant 4 heures sous air, simulant l'influence sur le grain céramique même de la cuisson d'une meule par une calcination au profil de température semblable. Les températures d'élaboration sont a fortiori supérieures pour des pièces réfractaires à matrice d'alumine frittée. Nous avons ensuite testé, dans les mêmes conditions, la résistance à l'impact ainsi que la ténacité par indentation des produits issus de ce traitement thermique oxydant, et ce dans les grains de numéro F 24, 60 et 100. Le Tableau 2 rassemble les résultats obtenus.

10

TABLEAU 2

| N° exemple | 1* | 2* | 3* | 4* | Réf. |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------|
| C (ppm) | 180 | 145 | 200 | 220 | - |
| H ₂ (cm ³ /100g) | 82 | 48 | 73 | 60 | - |
| Après calcination | | | | | |
| Test d'impact, F24 (% refus) | 0,1 | 28 | 9 | 8 | 50 |
| Test d'impact, F60 (% refus) | 15 | 35 | 45 | 45 | 71 |
| Test d'impact, F100 (% refus) | 38 | 37 | 42 | 54 | 75 |
| Ténacité par indentation (MPa.m ^{1/2}) | multifis- suration | multifis- suration | multifis- suration | multifis- suration | 2,7 |

On remarque que le traitement thermique fait perdre, et de façon patente dans tous les cas, les avantages des produits à base d'alumine-zircone par rapport à la référence, que ce soit en ténacité ou résistance mécanique au test d'impactage. En effet, un grain yttrié du type de l'exemple 2 donnerait avant calcination des valeurs supérieures à 70% au test d'impactage, et cela dans les granulométries F24, 60 et 100 ; de plus, sa ténacité serait supérieure à 4 MPa.m^{1/2}. Par rapport aux résultats sur le grain de référence, nous avons choisi d'écarter les grains pour lesquels la résistance à l'impact est inférieure à 40 en grain de numéro F24, à 50 en grain de numéro F60 et à 60 en grain de numéro F100. Pour la ténacité, nous nous fixons comme valeur seuil 2,5 MPa.m^{1/2}, en deçà de laquelle, on n'obtient même pas la ténacité d'un grain de corindon fondu haut de gamme.

20

Nous avons ensuite mis en évidence la relation entre état réduit et incompatibilité avec un liant vitreux. Nous avons mesuré l'écart relatif entre le MdR d'une barrette du produit de référence et celui de produits élaborés dans des conditions réductrices, les deux barrettes étant obtenues dans chaque cas simultanément (voir Tableau 3). La barrette de référence a une densité de 2,05 environ et la barrette du produit alumine-zircone est constituée de façon à respecter la même fraction volumique de grains de numéro F60. Les deux barrettes sont ensuite formées dans les mêmes conditions de pressage et de cuisson, avec les mêmes quantités de liant.

TABLEAU 3

| N° exemple | 1* | 2* | 3* | 4* | Réf. |
|---|------|------|------|------|------|
| Carbone (ppm) | 180 | 145 | 200 | 220 | - |
| H ₂ (cm ³ /100g) | 82 | 48 | 73 | 60 | - |
| MdR, écart relatif (par rapport à la référence) | -36% | -24% | -21% | -33% | 0% |

Tous ces exemples ont des valeurs de MdR nettement amoindries par rapport à la référence (chute de plus de 20%). La cuisson des barrettes a pour effet de faire réagir fortement les grains réduits avec le liant silicaté (phénomène de bullage) et d'affecter les espèces réduites contenues dans les grains. L'observation directe des faciès de rupture des barrettes montre que l'effet de bullage est largement responsable de l'affaiblissement de la liaison.

Les barrettes obtenues sont ainsi significativement moins résistantes, ce qui se traduit à l'application au moins par une usure prématurée de la meule (déchaussement des grains), voire à des écarts significatifs aux spécifications de densité voulues (gonflement).

Ainsi, les grains alumine-zircone réduits cuits en meules vitrifiées souffrent d'une dégradation mécanique (due au seul traitement thermique), à laquelle s'ajoute l'effet de bullage à l'interface du liant.

De façon analogue, la préparation des pièces réfractaires à matrice d'alumine tabulaire à partir des grains alumine-zircone des exemples 1 et 2 (taille F24 et représentant 15% de la masse des barrettes avant cuisson) se solde par des fissurations rédhibitoires et de faibles tenues mécaniques. Cet effet est clairement imputable à une réoxydation très prononcée pendant le cycle de cuisson au-delà de 600°C comme le montrent des études dilatométriques (avec typiquement 1,5% d'expansion volumique brutale).

Nous avons étudié également le comportement de grains obtenus par oxydation du liquide en fusion correspondant aux exemples 9, 10, 11 et 12. Ces grains présentent un taux de carbone inférieur à 100 ppm et des teneurs en espèces réduites (au sens du test d'attaque acide) très basses. Tous ces matériaux présentent cependant une porosité importante, et ce, non seulement sur les écailles de produit, telles qu'elles sont coulées de manière préférentielle par l'homme de l'art, mais sur les grains eux-mêmes : nous donnons dans le Tableau 4 les chiffres de porosité évalués par la méthode décrite ci-dessous pour des grains de numéro F24, 60 et 100, et plus précisément respectivement les tranches granulométriques [710-850 μ m], [250-300 μ m] et [106-180 μ m].

TABLEAU 4

| N° exemple | 9* | 10* | 11* | 12* |
|--|-----|------|-----|-----|
| Carbone (ppm) | 40 | 20 | 30 | 45 |
| H ₂ (cm ³ /100g) | 16 | 14 | 14 | 7 |
| Porosité (nb pores > 20 μ m / grain) grain F24 | 6,2 | 11,7 | 7,2 | 6,2 |
| Porosité (nb pores > 20 μ m / grain) grain F60 | 2,1 | 2,8 | 2,6 | 3,2 |
| Porosité (nb pores > 20 μ m / grain) grain F100 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,3 |

Nous avons vu en introduction que la littérature indique que les produits élaborés en conditions plus oxydantes donnent lieu à des résultats moins favorables que les produits réduits pour des applications en meules organiques et abrasifs appliqués (nous avons trouvé que, pour le test d'impact, le produit 10* donne 37 et le produit 11* donne 45). Il est probable que l'oxydation joue un rôle défavorable par une moindre stabilisation de la zircone sous forme quadratique et par l'obtention d'espaces interlamellaires ou inter-fibres moins fins dans les colonies eutectiques. Cependant, nous pensons que la moindre performance mécanique des produits oxydés à l'élaboration par fusion est due essentiellement à leur porosité. En effet, chaque pore est à considérer comme une zone de fragilisation du grain, de concentration de contraintes, qui peut être à l'origine de fractures. Sans vouloir être liés à une théorie quelconque, il est probable que les élaborations oxydantes conduisent à une plus

grande incorporation de gaz et, partant, à plus de dégagements gazeux (et donc de pores) à la solidification. On s'aperçoit en effet dans le Tableau 4 que les produits élaborés dans des conditions de fusion oxydantes ont tendance à avoir une porosité élevée et ce de façon large au moins sur l'étendue des numéros de grains considérés.

- 5 Pour éviter les problèmes liés à cette porosité et rencontrés à l'application, nous avons choisi d'écarter les grains présentant une porosité supérieure à 6 pour des grains de numéro F24, à 2 pour des grains de numéro F60 et à 1 pour des grains de numéro F100 (résultats exprimés en nombre de pores de diamètre circonscrit supérieur à 20 μm par grain).
- 10 Comme pour les tests précédents, nous avons traité tous les grains conformes à l'invention à 900°C pendant 4 heures avant de tester leur ténacité et leur tenue au test d'impactage. L'ensemble des résultats est exprimé dans le Tableau 5.

TABLEAU 5

| N° exemple | 5 | 6 | 7 | 8 | Réf. |
|---|-----|-----|-----|-----|------|
| Carbone (ppm) | 60 | 45 | 95 | 50 | - |
| H ₂ (cm ³ /100g) | 30 | 21 | 44 | 26 | - |
| Porosité (nb pores > 20 μm / grain) F24 | 1,1 | 5 | 2,5 | 2,3 | - |
| Porosité (nb pores > 20 μm / grain) F60 | 1,5 | 0,5 | 1,7 | 0,7 | - |
| Porosité (nb pores > 20 μm / grain) F100 | 0,2 | 0,5 | 0,9 | 0,8 | - |
| Après calcination | | | | | |
| Test d'impact, F24 (% refus) | 58 | 57 | 66 | 57 | 50 |
| Test d'impact, F60 (% refus) | 68 | 57 | 78 | 77 | 71 |
| Test d'impact, F100 (% refus) | 60 | 67 | 63 | 62 | 75 |
| Ténacité par indentation (MPa.m ^{1/2}) | 4,0 | 4,2 | 4,3 | 4,1 | 2,7 |

Les grains selon l'invention présentent ainsi des performances au moins comparables et souvent supérieures au produit de référence. On bénéficie bien des propriétés de ténacité supérieures des matériaux d'alumine-zircone. La structure des produits de l'invention à 42% environ de zircone reste proche d'un eutectique bien formé, avec à l'intérieur des colonies eutectiques un espacement interlamellaire entre la zircone et l'alumine fin, et des joints de grains plus ou moins développés selon la teneur en additifs stabilisants et en impuretés. Les produits de l'invention présentent bien les caractéristiques de compacité requises. L'étude de la porosité a permis de vérifier qu'une proportion importante (au moins 25% mais typiquement 90% dans les exemples cités) des grains de l'invention ne présente aucune microfissure après calcination. Par microfissure, on entend une fissure de longueur $> 30\mu\text{m}$ et de largeur $> 3\mu\text{m}$. Cette mesure est faite avec un microscope optique sur les mêmes polissages que ceux utilisés pour évaluer la porosité.

Les stabilisants donnent respectivement pour les grains des exemples N° 6, 7 et 8 les teneurs en zircone monoclinique suivantes : 5%, 46% et 50% (contre 54% pour l'exemple N° 5 sans stabilisant). Ces valeurs sont proches de celles obtenues sur les produits "classiques" réduits pour lesquels on obtient respectivement 0% pour l'exemple 2 et 51% pour l'exemple sans stabilisant.

Ces valeurs ont été obtenues par une méthode de diffraction des rayons X, en analysant directement des polissages sur grains orientés au hasard (ici du grain F24), donc hors effet de déstabilisation de la zircone due à un broyage en poudre (comme c'est le cas des méthodes conventionnelles). On effectue ensuite de façon classique le rapport des aires sous pics des deux pics de la zircone monoclinique (aux petits angles, $2\theta = 28,4^\circ$ et $31,4^\circ$) sur la totalité des aires sous pics des trois pics de la zircone (les deux susmentionnés ainsi que le pic à $2\theta = 30,3^\circ$ correspondant à la zircone stabilisée). Ce dernier pic est interprété comme dû à la zircone stabilisée sous forme quadratique, mais il n'est pas exclu que certains produits de l'invention contiennent une zircone stabilisée sous forme cubique. La différenciation peut se faire en étudiant la spectre de diffraction des rayons X à des angles supérieurs et nous n'avons pas détecté de forme cubique sur les échantillons considérés ici. On donne la teneur en zircone monoclinique par la formule : $(Am1+Am2) /$

($Am1 + Am2 + 0,8 \cdot At$) où $Am1$ et $Am2$ désignent les aires sous pics de la phase monoclinique et At l'aire sous pic de la phase stabilisée.

L'effet bénéfique dans les applications abrasives de la stabilisation de la zirconie est bien documenté (cf US-A-4 457 767 et DE-C-4306966) ; cet effet est tout aussi désirable pour les applications réfractaires pour lesquelles une minimisation des transformations de la zirconie (donc des contractions et dilatations) au cyclage thermique est un atout important. Ces faits nous conduisent à préférer les modes de réalisation de l'invention stabilisés à l'oxyde d'yttrium, et dans une moindre mesure à l'oxyde de titane.

Les grains de l'invention sont également stables thermiquement. Cette propriété les rend donc aptes à une mise en forme avec des liants à base d'oxydes, comme les liants vitreux des meules ou les matrices d'oxydes des réfractaires blancs. Des barrettes à liant vitreux réalisées avec des grains de l'invention stabilisés à l'oxyde d'yttrium (exemple 6) et à l'oxyde de titane (exemple 7) donnent respectivement des modules de rupture qui sont seulement inférieurs de 19 et 14% à celui de la référence. Cette légère tendance à des valeurs inférieures est due naturellement à la présence de zirconie par rapport à la référence, ce qui a naturellement pour effet d'abaisser la valeur du module de rupture (sans que cela soit préjudiciable dans les limites annoncées). Les valeurs sur les produits revendus restent dans tous les cas très acceptables ; les effets de bullage tels qu'observés sur faciès de rupture sont d'ailleurs minimes.

Des meules circulaires ont également été réalisées, qui donnent des vitesses d'usure en tant que telles (à vitesse d'enlèvement de matière donnée) très diminuées par rapport au grain de référence (longévité de la nouvelle meule), comme l'ont montré des résultats d'essais réalisés avec une meule de dureté 1α par usinage d'un acier 52100 norme AISI typiquement utilisé pour l'usinage des cages de roulements à billes.

A force constante (donnée entre parenthèses en N/mm de largeur de meule), les vitesses d'usure mesurées ont été :

| Vitesse d'usure avec grains selon l'invention ($\text{mm}^3/\text{mm/s}$) | Vitesse d'usure avec grains de référence ($\text{mm}^3/\text{mm/s}$) |
|---|--|
| 0,044 (16,1) | 0,126 (17,0) |
| 0,091 (18,4) | 0,250 (18,3) |
| 0,187 (20,4) | 0,516 (20,6) |

Nous retiendrons donc essentiellement la valeur de 100 ppm de carbone comme étant la limite en deçà de laquelle les grains sont compatibles avec les liants des meules vitrifiées. La teneur en espèces réduites telle qu'indiquée par le test d'attaque acide se révèle un indicateur supplémentaire : le bas niveau d'hydrogène est

5 une garantie supplémentaire de très faible réactivité avec les liants vitreux.

Quant au cas des applications réfractaires, la fabrication de barrettes constituées de grains de l'exemple 6 dans une matrice d'alumine tabulaire donne lieu à une bonne tenue mécanique ainsi qu'à une courbe de dilatation thermique beaucoup plus régulière (exempte de pic d'oxydation) contrairement

10 aux produits classiques. Les faibles niveaux de porosité ouverte et de fissuration des grains de l'invention lui procurent par ailleurs une bonne résistance à la corrosion pour les applications sidérurgiques.

Exemples 13-23 (produits à 25% environ de zircone)

On a eu recours pour ces exemples aux mêmes modes opératoires de

15 préparation et aux mêmes essais que ceux décrits à propos des exemples 1-12.

L'ensemble des données d'analyse chimique et d'oxydo-réduction est rassemblé dans le Tableau 6.

TABLEAU 6

| Exemples | 13* | 14* | 15* | 16* |
|---|-------------------|--|---------------------------------------|--------------------------|
| Nature du produit | Réduit sans ajout | Réduit avec ajout de Y ₂ O ₃ | Réduit avec ajout de TiO ₂ | Réduit avec ajout de MgO |
| ZrO ₂ (% masse) | 24,5 | 27,4 | 26,2 | 24,6 |
| SiO ₂ (% masse) | 0,15 | 0,14 | 0,16 | 0,16 |
| Na ₂ O (% masse) | 0,11 | 0,09 | <0,05 | 0,14 |
| Y ₂ O ₃ (% masse) | / | 0,49 | / | / |
| TiO ₂ (% masse) | / | / | 1,81 | / |
| MgO (% masse) | / | / | / | 1,05 |
| Al ₂ O ₃ (% masse) | complément | complément | complément | complément |
| Carbone (ppm) | 250 | 180 | 260 | 200 |
| H ₂ (cm ³ /100g) | 85 | 81 | 72 | 56 |
| Ténacité par indentation après calcination (900°C-4h) (MPa.m ^{1/2}) | Multifissuration | 2,1 | Multifissuration | 2,1 |

| Exemples | 17 | 18 | 19 |
|---|---------------------------------|---|--|
| Nature du produit | Selon l'invention sans ajout | Selon l'invention avec ajout de Y ₂ O ₃ | Selon l'invention avec ajout de TiO ₂ |
| ZrO ₂ (% masse) | 29,7 | 33,6 | 27,1 |
| SiO ₂ (% masse) | 0,19 | 0,17 | 0,53 |
| Na ₂ O (% masse) | 0,15 | 0,07 | 0,08 |
| Y ₂ O ₃ (% masse) | / | 0,52 | / |
| TiO ₂ (% masse) | / | / | 1,42 |
| MgO (% masse) | / | / | / |
| Al ₂ O ₃ (% masse) | complément | complément | complément |
| Carbone (ppm) | 65 | 35 | 65 |
| H ₂ (cm ³ /100g) | 5 | 14 | 38 |
| Ténacité par indentation après calcination (900°C-4h) (MPa.m ^{1/2}) | 3,3 | 3,6 | 3,6 |
| Porosité (nb pores > 20µm/grain) grain F24 | 2,1 | 3,7 | 2,1 |
| Porosité (nb pores > 20µm/grain) grain F60 | 1,8 | 1,1 | 1,1 |
| Porosité (nb pores > 20µm/grain) grain F100 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |

| Exemples | 20* | 21* | 22* | 23* |
|--|----------------------|---|--|-----------------------------|
| Nature du produit | Poreux sans ajout | Poreux avec ajout de Y ₂ O ₃ | Poreux avec ajout de TiO ₂ | Poreux avec ajout de MgO |
| ZrO ₂ (% masse) | 31,3 | 29,7 | 28,1 | 23,7 |
| SiO ₂ (% masse) | 0,23 | 0,21 | 0,96 | 0,22 |
| Na ₂ O (% masse) | 0,14 | 0,12 | 0,15 | 0,22 |
| Y ₂ O ₃ (% masse) | / | 0,5 | 0,25 | / |
| TiO ₂ (% masse) | / | / | 1,07 | / |
| MgO (% masse) | / | / | / | 1,08 |
| Al ₂ O ₃ (% masse) | complément | complément | complément | complément |
| Carbone (ppm) | 40 | 35 | 40 | 75 |
| H ₂ (cm ³ /100g) | 1 | 9 | 3 | 8 |
| Porosité (nb pores > 20µm/grain) grain F24 | 6,2 | 6,2 | 8,6 | 7,0 |

* : exemple en dehors de l'invention.

Note concernant le test de détermination de la ténacité par indentation :

Dans le cas des produits à 25% environ de zircone, la structure n'étant plus uniquement composée de colonies eutectiques, on préfère indenter dans les zones où les structures sont les plus fines, c'est-à-dire les zones de première solidification (zone de peau) là où la solidification n'a pas dissocié les plages de corindon primaire et les colonies eutectiques. Ce sont ces zones qui donnent en effet la meilleure lecture de ténacité. Les écarts en ténacité après calcination entre produits réduits et de l'invention sont encore plus marqués hors de cette zone de peau, là où se forment les cellules eutectiques et où ce concentrent les espèces réduites.

10 Nous avons donc trouvé un nouveau type de grain fondu alumine-zircone :
- compact (donc résistant mécaniquement puisqu'il bénéficie de la ténacité intrinsèque des matériaux alumine-zircone)
- peu sensible à l'oxydation (stable thermiquement), et cela indépendamment du fait que les grains contiennent ou non un stabilisateur de la zircone.

15 Ces propriétés destinent le produit de l'invention en particulier à une utilisation comme grain abrasif (en particulier dans les meules à liant minéral vitreux) ou comme grain réfractaire (dans des applications où la résistance à l'oxydation est désirable, en particulier dans les réfractaires blancs frittés) . Les grains de l'invention permettent ainsi de bénéficier dans ces applications des avantages des grains alumine-zircone,
20 notamment de leur grande ténacité et de leur résistance à l'usure et à la corrosion.

REVENDICATIONS

1. Grains d'alumine-zircone fondus présentant l'analyse chimique suivante, en % en massé :

| | | |
|---|---------------------------------|----------|
| | $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: | 10-60% |
| 5 | Al_2O_3 : | 38 à 90% |
| | SiO_2 : | < 0,8% |
| | Impuretés : | < 1,2% |

caractérisés en ce qu'ils présentent un état légèrement réduit tel que lesdits grains contiennent moins de 100 ppm de carbone, et présentent :

10 a) une porosité, définie par le nombre de pores d'une taille supérieure à $20 \mu\text{m}$, au plus égale à 6 pour des grains de numéro F24 (norme FEPA F), 2 pour des grains de numéro F60 et 1 pour des grains de numéro F100, et

b) une ténacité, telle que définie dans la description, d'au moins $2,5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ après calcination à 900°C sous air pendant 4 heures.

15 2. Grains selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils présentent une résistance à l'impact après calcination à 900°C sous air pendant 4 heures, telle que définie par l'essai défini dans la description, au moins égale à 40 pour des grains de numéro F24, à 50 pour des grains de numéro F60 et à 60 pour des grains de numéro F100.

20 3. Grains selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent jusqu'à 10% en masse d'au moins un additif, cet ajout venant en substitution d'une partie de Al_2O_3 .

4. Grains selon la revendication 3, caractérisés en ce qu'ils contiennent jusqu'à 3% en masse d'au moins un additif.

25 5. Grains selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ représentent 35 à 50% en masse et Al_2O_3 représente 48 à 65% en masse.

6. Grains selon les revendications 4 et 5, caractérisés en ce que

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ représentent 38-45% en masse, et

30 SiO_2 représente < 0,4% en masse.

7. Grains selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils contiennent moins de 50 ppm de carbone.

8. Grains selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisés en ce qu'ils libèrent dans le test d'attaque acide défini dans la description, moins de 50 cm³ d'hydrogène par 100g de grains.

9. Grains selon la revendication 8, caractérisés en ce qu'ils libèrent moins de 25 cm³ d'hydrogène par 100 g de grains.

10. Grains selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'ils contiennent, comme additif, au moins l'un des oxydes suivants : oxyde d'yttrium, oxyde de titane et oxyde de magnésium.

11. Grains selon la revendication 10, caractérisés en ce qu'ils contiennent de l'oxyde d'yttrium.

12. Grains selon la revendication 10 ou 11, caractérisés en ce qu'ils contiennent de l'oxyde d'yttrium à raison de 0,3 à 2% en masse et/ou de l'oxyde de titane à raison de 1 à 3% en masse et/ou de l'oxyde de magnésium à raison de 1 à 2% en masse.

13. Grains selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisés en ce que leur structure comprend pour l'essentiel des colonies eutectiques orientées dans lesquelles les espaces interlamellaires ou interfibres sont inférieurs à 4000 angströms.

14. Grains selon l'une quelconque des revendication 1 à 12, caractérisés en ce qu'au moins 25% d'entre eux ne comportent pas de microfissures.

15. Grains selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisés en ce que leur numéro de grain va de F12 à F 120.

16. Outils abrasifs constitués de grains abrasifs liés par un liant ou déposés en couche sur un support souple et retenus par un liant, caractérisés en ce qu'au moins une partie des grains abrasifs sont tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 15.

17. Outils selon la revendication 16, caractérisés en ce que ce sont des meules et en ce que le liant est un liant minéral vitreux.

18. Pièces réfractaires constituées de grains d'alumine-zircone incorporés dans une matrice, caractérisées en ce que les grains d'alumine-zircone sont au moins en partie tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 15.

19. Pièces réfractaires selon la revendication 18, caractérisées en ce que les grains d'alumine-zircone sont incorporés dans une matrice à base d'oxydes.

20. Utilisation de pièces réfractaires selon la revendication 18 ou 19 dans la coulée continue de l'acier, en particulier comme plaques à tiroir.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/03057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/109 C09K3/14 B22D41/32 B24D3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|------------------------------|
| X | US 5 403 794 A (MORRIS MARTIN ET AL) 4 April 1995 (1995-04-04) claims 1,6,7 column 1, line 62 - line 67 | 1,2,7-9, 13-15, 18-20 |
| X | GB 2 090 275 A (NORTON CO) 7 July 1982 (1982-07-07) claims 1,2 page 1, line 4 - line 10 page 2, line 104 - line 106 | 1,2,5-9, 13-17 |
| X | DE 22 46 705 A (HERMANN C STARCK) 28 March 1974 (1974-03-28) | 1-4, 7-10, 12-16 11 |
| Y | the whole document -/- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 2000

Date of mailing of the international search report

06/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Rosenberger, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Inde internationale No

PCT/FR 99/03057

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C04B35/109 C09K3/14 822D41/32 B24D3/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C04B C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | US 5 403 794 A (MORRIS MARTIN ET AL) 4 avril 1995 (1995-04-04) revendications 1,6,7 colonne 1, ligne 62 - ligne 67 | 1,2,7-9, 13-15, 18-20 |
| X | GB 2 090 275 A (NORTON CO) 7 juillet 1982 (1982-07-07) revendications 1,2 page 1, ligne 4 - ligne 10 page 2, ligne 104 - ligne 106 | 1,2,5-9, 13-17 |
| X | DE 22 46 705 A (HERMANN C STARCK) 28 mars 1974 (1974-03-28) | 1-4, 7-10, 12-16 |
| Y | le document en entier -/- | 11 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 février 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/03/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Rosenberger, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D nde Internationale No

PCT/FR 99/03057

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| X | US 3 181 939 A (MARSHALL DOUGLAS W ET AL) 4 mai 1965 (1965-05-04) cité dans la demande | 1,2,5-9, 13-16 |
| A | revendication 1 colonne 1, ligne 71 - ligne 72 colonne 3, ligne 29 - ligne 42 colonne 3, ligne 61 - colonne 4, ligne 41 | 17 |
| Y | US 4 457 767 A (POON SIMON ET AL) 3 juillet 1984 (1984-07-03) cité dans la demande | 11 |
| A | revendications colonne 1, ligne 39 - ligne 43 | 1,3-6, 10,12, 13,15-17 |
| A | US 3 891 408 A (ROWSE ROBERT A ET AL) 24 juin 1975 (1975-06-24) cité dans la demande revendication 1 colonne 2, ligne 12 - ligne 28 colonne 2, ligne 44 - ligne 48 colonne 9, ligne 59 - ligne 60 | 1,4-6, 10,12, 14,16 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

C n° de l'internationalité No

PCT/FR 99/03057

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|--|
| US 5403794 | A | 04-04-1995 | AU 2291995 A EP 0755366 A WO 9528363 A | 10-11-1995 29-01-1997 26-10-1995 |
| GB 2090275 | A | 07-07-1982 | AU 543947 B AU 7884281 A BR 8108425 A CA 1189327 A CH 652414 A DE 3151600 A ES 508375 A FR 2497136 A IT 1145636 B JP 57133175 A SE 451687 B SE 8107533 A US 4541842 A ZA 8108771 A | 09-05-1985 08-07-1982 13-10-1982 25-06-1985 15-11-1985 12-08-1982 16-03-1983 02-07-1982 05-11-1986 17-08-1982 26-10-1987 30-06-1982 17-09-1985 24-11-1982 |
| DE 2246705 | A | 28-03-1974 | AUCUN | |
| US 3181939 | A | 04-05-1965 | FR 1308862 A GB 955887 A | 20-02-1963 |
| US 4457767 | A | 03-07-1984 | AT 26855 T AU 573625 B AU 3353684 A BR 8404844 A CA 1207153 A EP 0140164 A ES 536206 A IN 162220 A JP 1765216 C JP 3012597 B JP 60099567 A ZA 8407230 A | 15-05-1987 16-06-1988 04-04-1985 13-08-1985 08-07-1986 08-05-1985 16-07-1985 16-04-1988 11-06-1993 20-02-1991 03-06-1985 27-11-1985 |
| US 3891408 | A | 24-06-1975 | AUCUN | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/03057

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|------------------------------|
| X | US 3 181 939 A (MARSHALL DOUGLAS W ET AL) 4 May 1965 (1965-05-04) cited in the application | 1,2,5-9, 13-16 |
| A | claim 1 column 1, line 71 - line 72 column 3, line 29 - line 42 column 3, line 61 - column 4, line 41 | 17 |
| Y | US 4 457 767 A (POON SIMON ET AL) 3 July 1984 (1984-07-03) cited in the application | 11 |
| A | claims column 1, line 39 - line 43 | 1,3-6, 10,12, 13,15-17 |
| A | US 3 891 408 A (ROWSE ROBERT A ET AL) 24 June 1975 (1975-06-24) cited in the application claim 1 column 2, line 12 - line 28 column 2, line 44 - line 48 column 9, line 59 - line 60 | 1,4-6, 10,12, 14,16 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 99/03057

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| US 5403794 | A | 04-04-1995 | AU 2291995 A EP 0755366 A WO 9528363 A | 10-11-1995 29-01-1997 26-10-1995 |
| GB 2090275 | A | 07-07-1982 | AU 543947 B AU 7884281 A BR 8108425 A CA 1189327 A CH 652414 A DE 3151600 A ES 508375 A FR 2497136 A IT 1145636 B JP 57133175 A SE 451687 B SE 8107533 A US 4541842 A ZA 8108771 A | 09-05-1985 08-07-1982 13-10-1982 25-06-1985 15-11-1985 12-08-1982 16-03-1983 02-07-1982 05-11-1986 17-08-1982 26-10-1987 30-06-1982 17-09-1985 24-11-1982 |
| DE 2246705 | A | 28-03-1974 | NONE | |
| US 3181939 | A | 04-05-1965 | FR 1308862 A GB 955887 A | 20-02-1963 |
| US 4457767 | A | 03-07-1984 | AT 26855 T AU 573625 B AU 3353684 A BR 8404844 A CA 1207153 A EP 0140164 A ES 536206 A IN 162220 A JP 1765216 C JP 3012597 B JP 60099567 A ZA 8407230 A | 15-05-1987 16-06-1988 04-04-1985 13-08-1985 08-07-1986 08-05-1985 16-07-1985 16-04-1988 11-06-1993 20-02-1991 03-06-1985 27-11-1985 |
| US 3891408 | A | 24-06-1975 | NONE | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

W ~~**THIS PAGE BLANK (USPTO)**~~

[page 1]

MELTED ALUMINA-ZIRCONIA CERAMIC GRAINS, ABRASIVE TOOLS AND REFRACTORY PARTS MADE FROM THE SAID GRAINS

The present invention concerns a new melted ceramic grain that is basically made of alumina and zirconia, which has not been reduced much (oxidation-reduction), but has remained compact and retained its correct mechanical properties. The grain of the invention has excellent heat and mechanical resistance, which makes it particularly suitable for abrasive applications, specially in grindstones using vitreous binders as well as for refractory applications in which strong resistance to oxidation is desirable.

Abrasive tools are generally classified according to the method used for shaping the ceramic grains of which they are made: free abrasives (used in discharge or suspension, without base), applied abrasives (with paper or canvas-type base, where the grains are arranged on some layers) and sintered abrasives (in the form of circular moulds, rods etc). In the third category, the abrasive grains are pressed with an organic or vitreous binder (for example, a binder that is basically silicated and made up of oxides). These grains must themselves possess good mechanical properties to abrasion (namely tenacity) and must have good mechanical cohesion with the binder (contact sturdiness). Currently, many different families of abrasive grains which can be used for a wide range of applications and performances are available on the market: grains of oxides that have been synthesized by smelting (herein called melted grains) especially show an excellent compromise between quality and manufacturing cost.

From the range of melted grains, alumina and zirconia based materials are known to US-A-3 181 939. These grains are generally made up in mass, of 10 to 60% zirconia, 0 to 10% of an additive, with a complement of alumina. In practice, the proportion of zirconia in commercial products is around 25%, or from 35 to 50%, i.e. around the alumina-zirconia eutectic composition at approximately 42% of zirconia, as described in the patent US-A-3 891 408. This latter reference shows that products around the eutectic give better abrasive performance than the aluminous grains specially if they have been solidified very quickly in such a way that the basic part of the structure is made of eutectic colonies, and that in the eutectic colonies, the inter-lamellar and inter-fibre spaces are less than 4000 Å, with the eutectic colonies pointing perpendicularly to the solidification face. For abrasive applications, this unique type of structure allows an excellent balance between the mechanical resistance

[page 2]

required for maximum utilization of the grain and the micro-fracturing during use necessary for proper regeneration of the cutting surfaces. In addition, it is a known fact that it is better to use products in which zirconia is present in its quadratic (or even cubic) allotropic form and not the monoclinic form. Stabilizers, like yttrium oxide, added to up to 2%, according to US-A-4 457 767 or titanium oxide, added to up to 10% according to DE-C 4306966 are thus known to improve the abrasive power of alumina-zirconia grains, Magnesium oxide has also been mentioned as a possible additive, but beyond a few points, its presence leads to the formation of spinel with alumina until the corundum disappears, which results in a poorer mechanical performance.

The alumina-zirconia grains are also the grains selected for refractory applications particularly in the manufacture of nozzles and sliding-plates used for continuous steel casting. The grains are incorporated in moulds that often contain carbon ("black" products) but also in moulds of oxides (sintered "white" products) especially of alumina. In refractory

applications, heat treatment resistance is essential, during the shaping of the parts and also when they are used. As a result, apart from it being necessary that the grains show low thermal expansion, (so as to minimize the stress on the mould), after calcination, the grain must also possess sufficient mechanical properties not to ruin the part itself. These requirements give a clear advantage to the grains of alumina-zirconia, containing, as in the abrasive applications, around 25 to 42 % zirconia. The compositions of 42% zirconia specially have good mechanical resistance, low thermal expansion and good resistance to corrosion. Resistance to corrosion improves in products made from compact grains that are free from cracking. In fact, during application, pores and cracks constitute high-risk zones that are penetrated by smelted liquids and are prone to corrosion. Of course, the strong mechanical resistance of the material would also require a low percentage of defects such as pores and fissures. For this purpose, in order to avoid changes in volume and related cracks, induced by the change in temperature of monoclinic zirconia, the zirconia can be stabilized by adding dopants such as titanium or yttrium oxides. This may or may not be combined with a hardening of the product, has a positive effect on the stabilization of the zirconia in a quadratic or even cubic shape.

[page 3]

As for the process, the material is made by the smelting of raw materials with varying degrees of purity in conditions of reduction, especially with the addition of a carbon source (green coke, brea or coal) in the furnace. Generally, to get fine and pointed structures, it is better to chill quickly by using devices for casting between thin metal plates, like the one described in US-A-3 990 119. Lastly, the material produced is crushed by roller crushing-machines, then sifted and classified into series of granulometric distributions ("grits") that adhere to exact standards (for example FEPA).

Manufacture under reducing conditions would contribute in reducing the percentage of impurities in the cast product and could be conducive to producing a compact material with correct mechanical properties. Other positive effects could also be mentioned, namely the stabilization of the quadratic zirconia (Refer to DE-C-4 306 966). In any case, the qualities recommended for applications (organic grindstones, "black" applied or refractory abrasives) of earlier methods are still reduced and therefore contain carbon, sub-oxides and /or metal or carburetted compound preparations. US-A-3 891 408 clearly mentions that the least reduced products, {given at less than 0.5% (5000ppm) of carbon} have lower abrasive performance. US-A-5 143 522 mentions some products containing 300 to 5000ppm of carbon (examples in accordance with the invention) and 100 or 200ppm (comparative examples of lower performance.). These high amounts prove the reduced state of the grains: they guarantee good performance, both in applied abrasives as well as grindstones using organic binders.

However, the use of the reduced alumina-zirconia grains for the production of grindstones using vitreous mineral binders has not met with success. This is because the grains are incompatible with the vitreous binders usually used in the agglomerated abrasives and as far as the applicant knows, there is no product of this type on the market. The grindstones using vitreous mineral binders currently available on the market are made from melted or sintered corundum grains.

According to the studies carried out by the applicant, the incompatibility between the grains and the vitreous binders is related to the highly reduced state of these grains. Indeed, we have shown that a greatly reduced ceramic grain has a reaction during the baking of the vitrified

grindstones, and releases bubbles into the binder thus weakening considerably the mechanical properties of the grindstones. A greatly reduced grain even causes considerable expansion of

[page 4]

the volume of the grindstone, which is immediately visible to the eye. Although we do not wish to be bound to any theory whatsoever, we believe that when a sub-oxide product made from alumina and zirconia comes into contact in an oxidizing atmosphere at high temperature (for several hours at more than 900° C) with a lot of oxides of low stability (like silicated binders), it naturally causes redox reactions. These reactions are even accompanied by gaseous emissions and /or high dilations, which weaken the grain and its interface with the binder of the grindstone. Similarly, for refractory applications, the grain's resistance to re-oxidization is a very important aspect, in the manufacture (for the "white " refractory products) and also during use (oxidization caused by the slag for all the refractory products of steel-works). The reduced grains are not suitable for use in white products., since they are actually the site of multiple fracturing and redhibitory expansions in volume when the parts are put to use. To go even further, it can be said that for all the refractory products of steel-works, the reduced grains are not conducive to resistance to oxidization by slag.

In order to overcome these problems, we thought of producing melted alumina-zirconia grains that are subjected to less reduction.

The first approach was to subject the "traditional" (reduced) materials to a heat treatment in an oxidizing atmosphere after solidification. However, we noticed that this results in a fall in the performance of the said grains up to a point where there is no benefit in using the alumina-zirconia material; the mechanical tests (see examples) show that the traditional grains subjected to this kind of treatment have lower performance levels than those of products that are melted in the reference corundum. This confirms the random tests reported in the US-A3 891 408 or DE-C 4306966 which indeed show a fall in the performance level linked to heat treatment.

The second approach was to oxidize the smelting bath prior to the casting with known techniques such as regulation of fusion energy for open air furnaces -(the higher the energy supplied during smelting, the higher the oxidation of the product obtained), adjustment of the lengths of the arcs, blowing in of oxidizing gases. However, we noticed that this kind of manufacturing conditions usually produce porous materials, which cause a drop in the mechanical performance of these materials.

[page 5]

As a variation, the melted liquid can be oxidized on solidification, namely by dispersion into the air. However, the re-oxidation of a reduced liquid causes blisters (porosity) on the surface in contact with the ambient air during solidification, either on the aggregate obtained by dispersion into air or on the upper surface of the casting moulds.

Finally, another way of reducing the problem of porosity would be to add some percentage points of silica in the composition. This leads to a silicated phase, which reduces porosity. But, the presence of silica is harmful to the mechanical properties of the grains. Moreover, US-A-3 891 408 and US-A-5 143 522 stipulate that significant quantities of SiO₂ (1% maximum for these two patents) or Na₂O (0.1 %maximum) are to be avoided.

The approaches given above are the simplest to execute but unfortunately, the resultant

products do not possess the required characteristics.

Surprisingly, we found that melted alumina-zirconia grains with better properties can be produced with proper and fine adjustment of the conditions under which the smelting is done.

In fact, we noticed that there exists a range of the oxidation-reduction state, wherein the melted alumina-zirconia grains can be made compact and only slightly reduced, and have correct mechanical properties. Moreover, we noticed that the grains of the invention have a similar percentage of quadratic zirconia as that of the reduced, "traditional" products.

Every granulometry of the grains ("grit") mentioned hereunder is given under the grade of the grain in accordance with the FEPA "F" norm

To be more precise, the invention concerns melted alumina-zirconia grains that have the following chemical analysis, expressed in mass percent:

$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$: 10-60%, preferably 35-50% and at best 38-45%

Al_2O_3 : 38 to 90%, preferably 48-65% and at best 53-62%

SiO_2 : <0.8%, preferably <0.4%

Impurities: <1.2%

wherein they are in a slightly reduced state such that the said grains contain less than 100ppm of carbon, preferably less than 50ppm of carbon, and possess:

[page 6]

a) a porosity defined by the number of pores of a size greater than $20\mu\text{m}$., not more than 6 for the grains of grade F24(norm FEPA "F"), 2 for the grains of grade F60 and 1 for the grains of grade F100,

b) a tenacity, as defined hereafter, of at least 2,5MPa.m.after calcination at 900°C under air for 4 hours.

Note: the percentage of oxides given above refer to the overall quantities for each corresponding chemical elements, expressed in the form of the most stable oxide, in accordance with the usual practice of the industry: Therefore, this includes the sub-oxides and if in some cases, nitrides, oxinitrides, carbides, oxycarbides, carbonitrides, or even the metallic compound preparations of the aforementioned elements.

It is advisable that the grains of the invention also show impact resistance after calcination at 900°C under air for 4 hours, as defined by the test defined in the description, equal to at least 40 for the grains of grade F 24, 50 for grains of grade F60 and 60 for the grains of grade F100.

As an option, the grains may contain up to 10% in mass, preferably up to 3% in mass of at least one additive. This proportion of the additive substitutes a part of Al_2O_3 .

It is recommended that the grains of the invention bear a grain grade from F12 to F120, in

accordance with the FEPA "F" norm.

It is also recommended that the grains of the invention show a percentage in reduced compound preparations such that they release, less than 50 cm³ of hydrogen per 100 gms. of grains, and for best results less than 25 cm³/100 gm in the acid attack test.

Although theoretically the quantity of carbon can be nil, in most cases it will be at least 10ppm.

The term "additive" covers the additives usually used in alumina-zirconia products, particularly zirconia stabilizers such as yttrium oxide, titanium oxide, magnesium oxide, calcium oxide and rare earth oxides such as neodymium, lanthanum, cerium, dysprosium and erbium oxides. The term includes also the mixtures of these oxides. Yttrium oxide is the preferred additive, in the recommended proportion of 0.3 to 3% in mass. As for titanium oxide and magnesium oxide, the recommended proportions are 1-3% and 1-2% in mass, respectively.

[page 7]

The term "impurity" means all the compounds except those already mentioned, particularly those belonging to the group of oxides, nitrides, oxinitrides, carbides, oxycarbides, sodium carbonitrides and other alkaline, ferrous, and vanadium metals, as well as the said metals in metallic form. Hafnium oxide, naturally present in sources of zirconia in quantities less than 2% as compared to zirconia, is not considered as an impurity. The quantities of zirconia shown here, which are determined by the fluorescence of X-rays, include hafnium oxide.

The fact that there is only a low reduction in the grains of the invention guarantees proper compatibility with vitreous mineral binders used for vitrified grindstones, and oxide moulds used for refractory applications. The grains of the invention can be potentially useful in all other applications in which an oxidation-resistant alumina-zirconia material can be beneficial, especially in applications in which the product is exposed to air under temperatures higher than 700°C. By virtue of the compactness (by controlled manufacture) and their tenacity, the grains of the invention have an impact resistance, which is superior to that of melted aluminous grains. Therefore they are still useful in traditional applications of alumina-zirconia grains: grindstones using organic binders and applied abrasives, projection/sand blasting, polishing with suspensions and "black" refractory products.

The invention concerns also abrasive tools made from abrasive grains bound by a binder or laid out in layers on a flexible base and held in place by a binder. They are wherein at least part of the grains, conform to the invention. Examples of these tools are grindstones, abrasive papers or abrasive canvases. The invention concerns also refractory parts made from alumina-zirconia grains integrated in a mould, wherein at least part of the alumina-zirconia grains conform to the invention. And lastly, the invention concerns the use of the said refractory parts in continuous casting of steel, especially as sliding-plates.

The following examples are given below with the aim of illustrating the invention but they are in no way restrictive in character. For these examples, we have chosen to work with two types of grains: those in which the zirconia content is 30 to 35% of the weight, hereafter called products with about 42% zirconia (a value close to the eutectic value) and those in which the zirconia content is less than 35% of the weight, hereafter called products with approximately 25% zirconia.

[page 8]

Examples 1-12 (products approximately 42% zirconia)

At first we studied the alumina-zirconia grains without additives to reveal the advantages offered by the invention itself without adding stabilizers. Then we used stabilizers, oxides of yttrium, titanium and magnesium. The content of the latter (in the case of products containing approximately 42% of zirconia) are respectively centered around 0.7%, 2.7% and 1.8%: the first two values are the typical values of products sold (reduced) preferably in US-A-4 457 767 (high value of claim 2) and DE-C-4306966 (example 4) respectively, both guaranteeing high concentrations of quadratic zirconia; the magnesia content creates a good compromise between an effective stabilization of the zirconia and a not so strong spinel phase presence. In the event of compounds other than those containing approximately 42% of zirconia, the concentration is adjusted by stabilizing in proportion to the rate of total zirconia.

The products given as examples have been made from the following raw material: Bayer alumina sub-oxide with a low sodium content (<0.3%), zirconiferous material CC10 with high concentrations of zirconia + hafnium (>98%), available with the applicant, green coke and metallic aluminum shavings. The additives come from the pure material with over 96% in the corresponding oxide.

The chemical analyses of the products obtained are given in table 1. The products were prepared according to the operating methods described below:

- for examples 1,2,3,4: (called "reduced products")

the manufacture was done according to the classic method well known to a specialist: mixing of raw material, melting in a single-phase electric arc furnace of the Heroult type with graphite electrodes and a furnace tank of 0.8 m in diameter, a voltage of 160-175 V (short arcs) and a specific electrical energy supplied from 2.0 to 2.6 kWh/kg charged. In the charged compound at least 2% (up to 2.8% and more) of green coke is introduced depending on the state of the furnace and approximately 2.5% of aluminum shavings. The fusion liquid is then suddenly chilled thanks to the machine described in US-A-3 993 119. The grains are then crushed and classified according to their granulometry. Granulometries between F 24 and F 100 are retained, that is, grains of a median size of over 100µm. The grains characterized in these and the following examples all have an apparent density (in the non settled state)

[page 9]

typically between 1.9 and 2 in F24, 1.75 and 1.85 in F60, and 1.7 and 1.8 in F100, which corresponds to the grains crushed simply and without any shaping treatment (grinding in a jaw crusher and passing through – 2 to 3 times – a roller mill). This apparent density is determined by filling a container of a known volume, while avoiding vibrations, with the grains to be measured by allowing the grains to fall freely into the container. The grain mass contained in the container is determined. The apparent density is the quotient of this mass by the mass of water equivalent to the volume of the container.

- for examples 5,6,7,8: (called "invention products")

the raw materials were mixed, then melted in an electric arc furnace of the same type as before, a voltage of 175-205 V (long arcs) and a specific electric energy supplies approximately 2.7 to 3.3 kWh/kg charged. The latter figure is lower in the case of an industrial sized tank (charged up to 2 kWh/kg) depending on the thermal conditions of the furnace. Approximately 0.8% of coke is introduced into the charged compound, containing approximately 2.5% metallic aluminum depending on the chosen configuration. The

introduction rate of the reductants also depends on the percentage of impurities (namely sodium and silicon oxides) of the raw material batches and consequently the fusion energy to be applied can be readjusted on a certain range. The fusion liquid is then suddenly chilled in a metallic mould as mentioned above. In practice one tries to obtain oxidation-reduction in such a manner that the collected flakes are compact (visual inspection, hydrostatic weighing to correspond to the expected density) while remaining a light colour (avoid dark colours, typical – except in the case of titanium oxide being added – of too much reduction). The grains are then crushed and classified according to their granulometry.

- for examples 9,10,11,12 : (called “porous products”)

the products were obtained by smelting of the raw material in higher oxidizing conditions. One operates above 190 V with a specific fusion energy charged at over 3 kWh/kg. Maximum 0.8% coke is introduced into the charged compound in the furnace, or the required minimum to first ensure a reduction of the impurities, especially of sodium and silicon oxides. Aluminum is not introduced. An oxidation by blowing of gas in the fusion bath can

[page 10]

be opted for, but this does not reduce in any way the appearance of porosity. The fusion liquid is then suddenly chilled as mentioned above. The grains are then crushed and classified according to their granulometry.

The grains obtained are characterized chemically, without carbon content, by fluorescence of the X rays. The percentage of carbon directly reflects (concurrently with the acid attack test) the state of oxidation-reduction. It is measured by infrared absorption (LECO device, model CS300). To do this, the product is crushed after magnetic separation in a crushing bowl free of carbon (for example in melted alumina-zirconia-silicium) till a powder passing through a 160µm sifter is obtained. Care must be taken to avoid all contact of the product with carbon sources (operator's hands, paper); the powder is directly transferred to the pot for testing. Then the LECO test procedure is followed by bringing the powder to 1600-1650°C under an oxygen current with a fluxing material and a combustion accelerator.

The acid attack test consists of dosing gaseous hydrogen given off by the hot attack of the product with a mixture of hydrochloric and hydrofluoric acid. In this manner the amount of re-oxidation of the sub-oxides (sub-oxides, up to the metal) is measured.

To do this, the product is crushed after magnetic separation in a crushing bowl of oxidized material (for example a melted alumina-zirconia-silicium) till a powder passing through a 160 µm sifter is obtained. 2 to 10 gm of the product is taken and placed in polypropylene reactor of approximately 100 cm³. Then 25 ml of the following acid mixture is added: (for one litre) 250 ml of 40% HF, 375 ml of 37% HCl, and finally 375 ml of water. After shutting off the reactor, the attack is done at approximately 80°C in a water bath for 15 minutes while stirring occasionally. After the reactor cools, about 0.5 ml is removed with the help of a syringe through a septum, which is then injected into a chromatograph in the gaseous phase in katharometer detection (with a molecular sifter of 5 Å for the separation column and argon for vector gas). The result is expressed in gas volumes under normal conditions for 100 gm of product.

The entire data of the chemical and oxidation-reduction tests is shown in table 1.

TABLE 1

| Example No. | 1* | 2* | 3* | 4* | 5 | 6 | 7 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ZrO ₂ (mass %) | 39.6 | 41.9 | 38.8 | 39.5 | 38.8 | 41.4 | 40.6 |
| SiO ₂ (mass %) | 0.12 | 0.16 | 0.19 | 0.24 | 0.19 | 0.19 | 0.22 |
| Na ₂ O (mass %) | 0.08 | 0.06 | < 0.05 | 0.09 | 0.09 | 0.08 | < 0.05 |
| Y ₂ O ₃ (mass %) | / | 0.76 | / | / | / | 0.81 | / |
| TiO ₂ (mass %) | / | / | 2.18 | / | / | / | 2.59 |
| MgO (mass %) | / | / | / | 1.85 | / | / | / |
| Al ₂ O ₃ (mass %) | Compl. | Compl. | Compl. | Compl. | Compl. | Compl. | Compl. |
| Carbon (ppm) | 180 | 145 | 200 | 220 | 60 | 45 | 95 |
| H ₂ (cm ³ /100 gm) | 82 | 48 | 73 | 60 | 30 | 21 | 44 |

| Example No. | 8 | 9* | 10* | 11* | 12* | Ref. |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ZrO ₂ (mass %) | 40.6 | 42.1 | 41.2 | 41.2 | 41.7 | / |
| SiO ₂ (mass %) | 0.29 | 0.15 | 0.21 | 0.28 | 0.36 | 0.10 |
| Na ₂ O (mass %) | 0.13 | 0.06 | 0.09 | 0.08 | 0.22 | < 0.05 |
| Y ₂ O ₃ (mass %) | / | / | 0.75 | / | / | / |
| TiO ₂ (mass %) | / | / | / | 2.98 | / | 0.4 |
| MgO (mass %) | 1.90 | / | / | / | 1.66 | < 0.05 |
| Al ₂ O ₃ (mass %) | Compl. | Compl. | Compl. | Compl. | Compl. | Compl. |
| Carbon (ppm) | 50 | 40 | 20 | 30 | 45 | / |
| H ₂ (cm ³ /100 gm) | 26 | 16 | 14 | 14 | 7 | / |

*: outside invention example.

/: means that this oxide was not voluntarily added but that the compound may contain < or = 0.20% in mass of Y₂O₃ or TiO₂ and < or = 0.06% in mass of MgO, originating from the raw material used.

The reference grain is a melted aluminous grain, sold under the name 32A by the company SAINT-GOBAIN INDUSTRIAL CERAMICS and presently recognized as the reference grain for applications in vitrified grindstone.

[page 12]

In order to characterize the mechanical properties of the grains used alone and with a vitreous binder, we used three tests A, B and C described below:

A) Determining the impact resistance:

The test aims to determine the fraction of grains surviving a given size fraction after solicitation in a grinding bowl made of steel: it constitutes a dynamic evaluation of the mechanical resistance of the grains.

I – Preparation of the grains for the test:

1 – Sifting of the fraction to be tested:

- 710/850 µm to represent the grain of grade F24;
- 300/355 µm to represent the grain of grade F60;
- 150/180 µm to represent the grain of grade F100.

This sifting is done on a vibrating sifter of the ROTAP type, a standard in this industry.

- 2 – Removal of the iron from the sample before the test by magnetic separation.
- 3 – Stoving of the sample at 150°C for 15 minutes and cooling in a dessicator.

II – Equipment used for the test:

- 1 – Rotating grindstone AUREC type T100 usually used for crushing powders for chemical tests. This is fitted on suspensions (6 springs) and sets in motion a hollow cylindrical bowl containing the grains and a free sliding metal disc. The grains are solicited solely by the impacts of the metal disc.
- 2 – A grinding bowl made of steel (grade Z160 C12) with the following dimensions: height of 18 mm, inside diameter of 139 mm.
- 3 – A hollow cylindrical metal disc (diameter 75 mm, height 46 mm with a wall thickness of 10 mm) of grade Z200C12 and mass 889 gm.

III – Test of impact resistance:

- 1 – Cleaning of the bowl with compressed air.
- 2 – A batch of 25 grams of product to be tested in the concerned size fraction is introduced between the wall and the metal disc of the grinding bowl. The grindstone AUREC is started at its nominal speed (1400 revolutions/min) for 40 seconds. The powder and the grains are then extracted from the grinding bowl using a brush (no.50) to analyze the granulometric distribution. The product is thus introduced in a series of sifters with a diameter of 200 mm. The entire lot is left on the sifting machine ROTAP for 12 minutes with the following Ti sifters:

[page13]

| | | Sifters used (opening in μm) | | | | | |
|----------------|-----------------------|--|-----|-----|-----|-----|----|
| Grade of Grain | Tested fraction | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T6 |
| F24 | 710/850 μm | 710 | 600 | 425 | 250 | 106 | 40 |
| F60 | 300/355 μm | 300 | 250 | 125 | 75 | 40 | |
| F100 | 150/180 μm | 150 | 125 | 75 | 40 | | |

IV - Measurement of impact resistance:

The value of the resistance to breaking is given by the sum of the rejections of the first two sifters (710 μm + 600 μm , for example in the case of the fraction 710/850 μm). This value is expressed in percentage of the initial mass introduced in the grinding bowl. The summing up of the rejections T1 + T2 shows the resistance of the material.

B) Determining of the tenacity by indentation according to the standard procedures for oxides:

I – Grains are coated (preferably of the grain from grade F24 to avoid the phenomena of grain slippage/coating, but the tenacity is in fact a local intrinsic value, independent of the grade of the chosen grain). For the coating, black Epomet epoxy resin, ref. No.203 380 064, sold by the company BUEHLER is used.

II – An indentation is made (at random in the structure, with over 60 μm from the edge of the coated grains and each time on a different grain) by a Vickers diamond, loaded at 500 gm at a speed of 0.5 $\mu\text{m}/\text{sec}$.

III – The length of the cracks obtained is evaluated (clear radial cracks from the four corners of the indentation imprint): a very fragile material with a tenacity which is considerably less than $2.5 \text{ Mpa.m}^{1/2}$, at the considered loads, gives rise to multi-cracking or flaking at the edge of the catastrophic imprint which prevents a strict calculation of tenacity. For evaluating the tenacity only the centreline edge imprints (no flaking), whose corners form the starting point of simple cracks without multiple cracking or looping between two imprint edges (flaking) are taken into account. A sample giving 5 correct imprints (over a maximum of 15 tests) can give a tenacity calculation (average of 5 values); it is considered that the sample gives catastrophic multi-cracking in the opposite case. The imprints clearly tainted with a handling error (especially lack of smoothness of the polishing) are not taken into account in the number of tests.

[page 14]

IV – The tenacity of the material is given by the following classic formula, due to Liang:

$$K_{IC} = 0.5173 \left[\frac{H a^{1/2}}{\text{Alpha}} \right] \frac{[E]}{H}^{0.4} \{c/a\}^{(c/18a) - 1.51}$$

$$\text{Alpha} = f(v) = 14 \left[1 - 8 \left\{ \frac{4v-0.5}{1+v} \right\}^4 \right]$$

Where: v is Poisson's ratio of the material, taken at 0.27.

E is Young's module. This is evaluated at 300Gpa for a material containing 42% of zirconia, 350Gpa for a material containing 25% of zirconia (values effectively measured) and between these two fixed points, for the examples cited, a law of proportional variation of the zirconia content is applied.

H is the hardness of the material, homogeneous to a pressure, evaluated from the imprint size in the traditional manner, but with lesser loads to avoid cracking of the material. A nanoindentation device fitted with a Berkowich point loaded with 50 gm with a descending speed load of 10 mN.S.⁻¹ is used. The same coating as the one for tenacity is used.

a is the imprint size (average of semi-diagonals)

c is the average length of the crack counted from the centre of the imprint.

For these two tests on grains, the products are oxidized beforehand in order to account for their conditions of use and/or implementation. The selected oxidation cycle is a temperature scale under air from 20°C-900°C-20°C with a plateau of 4 h at 900°C.

C) Another procedure evaluates the mechanical quality of the interface grains/binder of vitrified grindstones.

Thus we have formed grains with a traditional silicated binder in accordance with the methods known by specialists (baking at 900°C). Small bars were made whose rupture models (MdR) are evaluated in three-point flexion according to the formula (MdR in Mpa): $3FL/2e^2$.

Where: F – force in Newtons

L – pitch of the lower rollers in mm

e – thickness of the test tube in mm

l – width of the test tube in mm

[page 15]

Low MdR values reveal a tendency for breakage and brittleness, and leads to bad behaviour during application, namely a bursting of the grindstone (safety aspect).

Finally it was necessary to establish porosity criteria on grains adapted to the size of the grains taken into account and the levels of porosity looked for.

I – Preparation of the grains for the test:

1 – Sifting of the fraction to be tested:

- 710-850 μm to represent the grain from grade F24;
- 250-300 μm to represent the grain from grade F60;
- 106-180 μm to represent the grain from grade F100;

This sifting is done on the standard sifter LABO-MODERNE.

2 – Iron separation of the sample before the test.

3 – Stoving of the sample at 150°C for 15 minutes and cooling in a dessicator.

4 – Coating of 1 gram of grains in the resin ARALDITE using the BUEHLER PNEUMET 3 coating machine.

5 – Polishing of the coatings on a felt disc on which 1 μm PRESI MECAPREX D.E. diamond paste is placed and D.E. Rouge diluter for the diamond paste. The polishing must be done gently and should last for about 2 hours. Proceed in stages of about 15 to 20 minutes to allow the stress exercised on the grains to be released. The polishing can finally be finished with PRESI MECAPREX D.E. diamond paste of ¼ μm to remove the last scratches. This method of extremely fine polishing seeks to minimize the tearing effects, which can be confused with porosity.

6 – Passing of the polished sample in an ultrasound basin BIOBLOCK 88155 for about ten minutes.

II – Equipment used for measuring:

REICHERT POLYVAR 2 optical microscope.

III – Counting of the pores:

1 – Cleaning of the polished sample in compressed air.

2 – A polished sample of the product to be tested in the concerned size fraction is put under the microscope. A reflecting light is selected. The magnification of the microscope is adapted according to the size fraction being studied (see table below).

[page 16]

| Grade of the grain | Size fraction | Enlargement |
|--------------------|-----------------|-------------|
| F24 | 710-850 μ m | X 50 |
| F60 | 250-300 μ m | X 100 |
| F100 | 106-180 μ m | X 200 |

3 – Using the microscope reticle, a study zone is marked out. This zone must contain 10 to 20 grains. The measurement is carried out on five zones of the same type per sample.

4 – The number of pores and grains per zone is counted while taking into account criteria for eliminating the tearing due to the polishing (details of the criteria given in the table below).

| | |
|-----|---|
| 1 - | Only pores whose circumscribed circle diameter is over 20 μ m are taken into account; indeed we consider that they are the only ones, which play a significant role in the mechanical weakening of the grains. |
| 2 - | Pores with a diameter of 20 to 50 μ m, and only those which are perfectly spherical are counted; |
| 3 - | If the spherical pores form a line or a curve, they are rejected due to the tearing during polishing; |
| 4 - | If the spherical pores are located at the junction of two phases (primary eutectic-alumina), they are considered as torn; |
| 5 - | For pores bigger than 50 μ m, a less exact shape factor is allowed; a pore with a fully well defined shape ranging from a sphere to an ovoid is considered a proper pore. Pores, which are larger than 50 μ m are more often torn but remain sufficiently regular, so that they are not confused with pure and simple tearing. This is why we allow a greater flexibility in these pores. |

I

V – Evaluation of the porosity of the grains:

Porosity is evaluated by the ratio of the number of pores to the number of grains. The number of pores and the number of grains is obtained by the sum of all the sample zones. Porosity value is expressed in the number of pores per grain. Reproducibility studies carried out gave a 5% measurement precision.

This procedure would lend itself very well to a picture analysis method.

[page 17]

We first studied the heat resistance of the reduced products. Examples 1, 2, 3, and 4 as well as the reference product were raised to 900°C for 4 hours in air, simulating the effect on the ceramic grain, even baking in the grindstone by calcination with a similar temperature. Manufacture temperatures are all the more so higher for refractive parts with cracked alumina model. We then tested in the same conditions, impact resistance as well as tenacity by indentation of the products produced from this oxidizing thermal treatment, and this in the grains of grade F24, 60, 100. Table 2 shows the results obtained.

TABLE 2

| Example No. | 1* | 2* | 3* | 4* | 5* |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|-----|
| C (ppm) | 180 | 145 | 200 | 220 | - |
| H ₂ (cm ³ /100 gm) | 82 | 48 | 73 | 60 | - |
| After calcination | | | | | |
| Impact test F24 (reject %) | 0.1 | 28 | 9 | 8 | 50 |
| Impact test F60 (reject %) | 15 | 35 | 45 | 45 | 71 |
| Impact test F100 (reject %) | 38 | 37 | 42 | 54 | 75 |
| Tenacity by indentation (Mpa.m ^{1/2}) | Multi-cracking | Multi-cracking | Multi-cracking | Multi-cracking | 2.7 |

It is observed that with thermal treatment the advantages of alumina-zirconia based products are patently lost, compared to the reference, whether in tenacity or mechanical resistance during the impacting test. Indeed, a yttrium grain of the example 2 type, before calcination would give values of over 70% during the impacting test, and this in the granulometries F24, 60 and 100; moreover its tenacity would be more than 4 Mpa.m^{1/2}. Compared to the results on the reference grain, we chose to remove grains whose resistance to impact is less than 40 in grain of grade F24, to 50 in grain of grade F60 and 60 in grain of grade F100. For tenacity, we have fixed as the threshold value 2.5 Mpa.m^{1/2}, below which not even the tenacity of a high grade melted corundum grain is obtained.

[page 18]

We then showed the relation between a reduced state and incompatibility with a vitreous binder. We measured the relative deviation between the MdR of a bar of the reference product and that of the manufactured products under reducing conditions, the two bars being obtained simultaneously in each case. (see table 3). The reference bar has a density of approximately 2.05 and the bar of the alumina-zirconia product is proportioned to respect the same volume fraction of grains from grade F60. The two bars are then shaped under the same conditions of pressing and baking, with the same binder quantities.

TABLE 3

| Example No. | 1* | 2* | 3* | 4* | Ref. |
|--|------|------|------|------|------|
| Carbon (ppm) | 180 | 145 | 200 | 220 | - |
| H ₂ (cm ³ /100 gm) | 82 | 48 | 73 | 60 | - |
| MdR, relative deviation (compared to the reference) | -36% | -24% | -21% | -33% | 0% |

All these examples have highly reduced MdR values as compared to the reference (fall of over 20%). Baking of the bars makes the reduced grains react strongly with the silicated binder (bubbling phenomenon) and affects the reduced compound preparation contained in the grains. Direct observation of the bar breakage facies shows that the bubbling effect is largely responsible for the weakening of the link.

The bars obtained are much less resistant, which is reflected in the application at least by a premature wear-out of the grindstone (exposure of the grains), indeed even considerable deviation from the desired density specifications (inflation).

Hence, the reduced alumina-zirconia grains baked in vitrified grindstones suffer a mechanical degradation (due solely to thermal treatment), to which is added the bubbling effect on contact of the binder.

In a similar manner, the preparation of refractory parts with tabular alumina die cast from alumina-zirconia grains of examples 1 and 2 (size F24 and representing 15% of the bar mass before baking) ends in redhibitory cracking and low mechanical resistance. This effect can clearly be attributed to a highly pronounced re-oxidation during the baking cycle beyond 600°C as expansion studies show (with typically 1.5% of sudden volume expansion).

[page 19]

We have also studied the behaviour of grains obtained by oxidation of the fusion liquid corresponding to examples 9, 10, 11, and 12. These grains have a carbon rate which is less than 100 ppm and very low concentrations in reduced compound preparations (for the acid attack test). However, all these materials have a high porosity, and this, not only on the product flakes, as they are preferably cast by the specialist, but on the grains themselves: in table 4 we have given the evaluated porosity figures by the method described below for grains of grade F24, 60 and 100, and more precisely the respective size fractions (710-850µm), (250-300µm) and (106-180µm).

TABLE 4

| Example No. | 9* | 10* | 11* | 12* |
|---|-----|------|-----|-----|
| Carbon (ppm) | 40 | 20 | 30 | 45 |
| H ₂ (cm ³ /100 gm) | 16 | 14 | 14 | 7 |
| Porosity (no. pores > 20µm/grain) grain F24 | 6.2 | 11.7 | 7.2 | 6.2 |
| Porosity (no. pores > 20µm/grain) grain F60 | 2.1 | 2.8 | 2.6 | 3.2 |
| Porosity (no. pores > 20µm/grain) grain F100 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.3 |

In the introduction we saw that the literature mentions that the products manufactured in more oxidizing conditions produce results, which are less positive than the reduced products for applications in applied organic and abrasive mills (we found that for the impact test, product 10* is 37 and product 11* 45). It is likely that oxidation plays a negative role by a lesser stabilization of the zirconia in a quadratic shape by obtaining not so fine inter-lamellar or inter-fibre spaces in the eutectic colonies. However, we believe that the slightest mechanical performance of the oxidized products for manufacture by smelting is essentially due to their porosity. In fact, each pore must be taken as a fatigue zone of the grain, stress concentration, which can be the root of all breaking. Without wanting to be bound by any theory whatsoever, it is likely that the oxidizing production leads to a greater incorporation of

[page 20]

gas, and from there to more gas emissions (and hence more pores) on solidification. Indeed, we see in table 4 that the products manufactured in oxidizing smelting conditions have a tendency to high porosity and this to a great extent on at least the entire range of the grade of the grains used. To avoid the problems linked to this porosity and found in the application, we have chosen to remove the grains having a porosity higher than 6 for grains of grade F24, 2 for grains of grade F60 and 1 for grains of grade F100 (results expressed in the number of pores of a circumscribed diameter of more than 20µm per grain).

As for the earlier tests, we have treated all the grains in accordance with the invention at 900°C for 4 hours before testing their tenacity and their resistance to the impact test. The totality of the results is shown in table 5.

TABLE 5

| Example No. | 5 | 6 | 7 | 8 | Ref. |
|---|-----|-----|-----|-----|------|
| Carbon (ppm) | 60 | 45 | 95 | 50 | - |
| H ₂ (cm ³ /100 gm) | 30 | 21 | 44 | 26 | - |
| Porosity (no. pores > 20μm/grain) F24 | 1.1 | 5 | 2.5 | 2.3 | - |
| Porosity (no. pores > 20μm/grain) F60 | 1.5 | 0.5 | 1.7 | 0.7 | - |
| Porosity (no. pores > 20μm/grain) F100 | 0.2 | 0.5 | 0.9 | 0.8 | - |

After calcination

| | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| Impact test, F24 (reject %) | 58 | 57 | 66 | 57 | 50 |
| Impact test, F60 (reject %) | 68 | 57 | 78 | 77 | 71 |
| Impact test, F100 (reject %) | 60 | 67 | 63 | 62 | 75 |
| Tenacity by indentation(Mpa.m ^{1/2}) | 4.0 | 4.2 | 4.3 | 4.1 | 2.7 |

[page 21]

Thus the grains according to the invention display a performance if nothing, comparable and often better than the reference product. We can profit from the superior tenacity properties of the alumina-zirconia materials. The structure of the invention products containing approximately 42% of zirconia remains close to a well-formed eutectic, with eutectic colonies inside, an inter-lamellar space between the zirconia and the fine alumina, and the grain joints more or less developed depending on the percentage of stabilizing additives and impurities. The invention products display the necessary characteristics of density. Porosity studies showed that a large amount (at least 25% but typically 90% in the examples cited) of the invention grains do not show any micro-cracking after calcination. By micro-cracking we mean a crack >30 μm long and >3 μm wide. This is measured with an optical microscope on the same polishing as that used to evaluate the porosity.

Stabilizers reveal for grains of examples No.6, 7, and 8 the following concentrations respectively of monoclinic zirconia: 5%, 46% and 50% (against 54% for example No.5 without stabilizers). These values are close to the ones obtained on the "traditional" reduced products for which 0% was obtained for example 2, and 51% for the example without a stabilizer.

These values were obtained by an X ray diffraction method by directly analyzing at random polishing on pointed grains (in this case grain F24), and hence without the destabilizing effect of the zirconia due to the crushing into powder (as is the case in conventional methods). Then we carry out in the traditional manner the ratio of the surfaces under peaks of the two peaks of the monoclinic zirconia (with small angles, $2\theta - 28.4^\circ$ and 31.4°) on the totality of the surfaces under peaks of the three peaks of zirconia (the two above mentioned as well as the peak $2\theta - 30.3^\circ$ corresponding to the stabilized zirconia). The last peak is interpreted as due to the stabilized zirconia in a quadratic shape, but it is possible that certain products of the invention contain a cubic shaped stabilized zirconia. The differentiation can be made by studying the diffraction spectre of X rays at higher angles. We have not detected any cubic shape on the samples taken here. The concentration of monoclinic zirconia is given by the

[page 22]

formula: $(A_{m1} + A_{m2}) / (A_{m1} + A_{m2} + 0.8^\circ A_t)$ where A_{m1} and A_{m2} indicate the surfaces under peaks of the monoclinic phase, and A_t the surface under peak of the stabilized phase.

The positive effect in abrasive applications of stabilization of zirconia is well documented (see US-A-4 457 767 and DE-C-4306966); this effect is needed for refractory applications for which a minimization of the changes of zirconia (contractions and expansions) with heat cycling is an important aspect. These facts lead us to give preference to stabilized methods for carrying out the invention with yttrium oxide, and to a lesser degree with titanium oxide.

The invention grains are also stable to heat. Hence this property makes them apt for shaping with oxide-based binders, like the vitreous binders of grindstones or oxide moulds of white refractory products. Bars having vitreous binders made with grains of the invention stabilized with yttrium oxide (example 6) and titanium oxide (example 7) give breakage modules which are respectively lower only by 19 and 14% to that of the reference. This slight tendency to lower values is natural outcome of the presence of zirconia as compared to the reference, which has the natural effect of lowering the value of the breakage module (without this being harmful within the given limits). The values on the claimed products remain acceptable in all cases; moreover, the bubbling effects observed on the breakage facies are minimal.

Circular moulds have also been made, with wear-out speeds as they are (with a given material removal speed) highly diminished in comparison to the reference grain (longevity of the new mould), as shown by the results of the tests carried out with a grindstone having a hardness of 1a by the machining of steel 52100 of AISI norm typically used for machining the ball bearing cages.

At a constant force (given between parentheses in N/mm of width of grindstone), the wear-out speeds measured were:

| Wear-out speed with grains according to the invention (mm ³ /mm/s) | Wear-out speed with reference grains (mm ³ /mm/s) |
|--|---|
| 0.044 (16.1) | 0.126 (17.0) |
| 0.091 (18.4) | 0.250 (18.3) |
| 0.187 (20.4) | 0.516 (20.6) |

[page 23]

Hence, we will essentially retain the value of 100ppm of carbon as being the limit below which the grains are compatible with the binders of the vitrified grindstones. The concentration of reduced compound preparations such as that shown by the acid attack test is an additional indicator: the low level of hydrogen is an additional guarantee of very low reactivity with the vitreous binders.

As for refractory application, the manufacture of bars made up of grains from example 6 in a tabular aluminum mould produces a good mechanical resistance as well as a much steadier heat expansion curve (without oxidation peak) contrary to the traditional products. The low levels of open porosity and cracking of the invention grains gives it a good resistance to corrosion for metallurgical applications.

Examples 13-23 (products with approximately 25% zirconia)

For these examples we used the same procedures of preparation and same tests as those described for examples 1-12.

All the chemical test and oxidation-reduction data is given in Table 6.

TABLE 6

| Examples | 13* | 14* | 15* | 16* |
|--|--------------------------|---|------------------------------------|-----------------------|
| Type of product | Reduced without addition | Reduced by adding Y ₂ O ₃ | Reduced by adding TiO ₂ | Reduced by adding MgO |
| ZrO ₂ (mass %) | 24.5 | 27.4 | 26.2 | 24.6 |
| SiO ₂ (mass %) | 0.15 | 0.14 | 0.16 | 0.16 |
| Na ₂ O (mass%) | 0.11 | 0.09 | <0.05 | 0.14 |
| Y ₂ O ₃ (mass%) | / | 0.49 | / | / |
| TiO ₂ (mass %) | / | / | 1.81 | / |
| MgO (mass %) | / | / | / | 1.05 |
| Al ₂ O ₃ (mass%) | Complement | Complement | Complement | Complement |
| Carbon (ppm) | 250 | 180 | 260 | 200 |
| H ₂ (cm ³ /100 gm) | 85 | 81 | 72 | 56 |
| Tenacity by indentation after calcination (900°C-4h) (Mpa.m ^{1/2}) | Multi-cracking | 2.1 | Multi-cracking | 2.1 |

TABLE 6

| Examples | 17 | 18 | 19 |
|--|---|---|--|
| Type of product | According to the invention without addition | According to the invention by adding Y_2O_3 | According to the invention by adding TiO_2 |
| ZrO_2 (mass %) | 29.7 | 33.6 | 27.1 |
| SiO_3 (mass %) | 0.19 | 0.17 | 0.53 |
| Na_2O (mass%) | 0.15 | 0.07 | 0.08 |
| Y_2O_3 (mass%) | / | 0.52 | / |
| TiO_3 (mass %) | / | / | 1.42 |
| MgO (mass %) | / | / | / |
| Al_2O_3 (mass%) | Complement | Complement | Complement |
| Carbon (ppm) | 65 | 35 | 65 |
| H_2 (cm ³ /100 gm) | 5 | 14 | 38 |
| Tenacity by indentation after calcination (900°C-4h) (Mpa.m ^{1/2}) | 3.3 | 3.6 | 3.6 |
| Porosity (no. of pores >20µm/grain) grain F24 | 2.1 | 3.7 | 2.1 |
| Porosity (no. of pores >20µm/grain) grain F60 | 1.8 | 1.1 | 1.1 |
| Porosity (no. of pores >20µm/grain) grain F100 | 0.5 | 0.6 | 0.7 |

| Examples | 20* | 21* | 22* | 23* |
|---|-------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|
| Type of product | Porous without addition | Porous by adding Y_2O_3 | Porous by adding TiO_2 | Porous by adding MgO |
| ZrO_2 (mass %) | 31.3 | 29.7 | 28.1 | 23.7 |
| SiO_3 (mass %) | 0.23 | 0.21 | 0.96 | 0.22 |
| Na_2O (mass%) | 0.14 | 0.12 | 0.15 | 0.22 |
| Y_2O_3 (mass%) | / | 0.5 | 0.25 | / |
| TiO_3 (mass %) | / | / | 1.07 | / |
| MgO (mass %) | / | / | / | 1.08 |
| Al_2O_3 (mass%) | Complement | Complement | Complement | Complement |
| Carbon (ppm) | 40 | 35 | 40 | 75 |
| H_2 (cm ³ /100 gm) | 1 | 9 | 3 | 8 |
| Porosity (no. of pores >20µm/grain) grain F24 | 6.2 | 6.2 | 8.6 | 7.0 |

*: example outside invention

Note on the test for determining tenacity by indentation:

In the case of products containing approximately 25% zirconia, since the structure is no longer made up solely of eutectic colonies, it is preferable to indent in zones where the structures are finer, that is, in zones of initial solidification (skin area) where the solidification has not separated the primary corundum ranges and eutectic colonies. It is these zones, which in fact give the best reading for tenacity. Tenacity deviations after calcination among reduced and invention products are even more strongly marked outside this skin area, where eutectic cells are formed and where reduced compound preparations are concentrated.

Thus we have found a new type of alumina-zirconia melted grain:

- compact (hence mechanically resistant since it profits from the intrinsic tenacity of alumina-zirconia materials)
- not very easily oxidized (heat stable) and this whether the grains contain a zirconia stabilizer or not.

These properties make the invention product suitable for use as an abrasive grain (especially in vitreous mineral binder grindstones) or as a refractory grain (in applications where resistance to oxidation is desirable, especially in sintered white refractory materials). With the invention grains one can profit in these applications from the advantages of alumina-zirconia grains, especially from their high tenacity and resistance to wear-out and corrosion.

CLAIMS

1. Melted alumina-zirconia grains having the following chemical analysis in mass %:

| | |
|---------------------------------------|--------|
| ZrO ₂ + HfO ₂ : | 10-60% |
| Al ₂ O ₃ : | 38-90% |
| SiO ₂ : | <0.8% |
| Impurities: | <1.2% |

Wherein they present a slightly reduced state so that the said grains contain less than 100ppm of carbon and have:

- a) a porosity defined by the number of pores for size bigger than 20um, at the most equal to 6 for grains of grade F24 (FEPA F norm), 2 for grains of grade F60 and 1 for grains of grade F100, and
 - b) a tenacity, as defined in the description, of at least 2.5 Mpa.m^{1/2} after calcination at 900°C under air for 4 hours.
2. Grains according to claim 1, characterized by a resistance to impact after calcinations at 900°C under air for 4 hours, as defined by the test described, at least equal to 40 for grains of grade F24, 50 for grains of grade F60, and 60 for grains of grade F100.
 3. Grains according to claim 1 or 2, wherein they contain up to 10% in mass of at least one additive, this addition being a substitute for a part of Al₂O₃.
 4. Grains according to claim 3, wherein they contain up to 3% in mass of at least one additive.
 5. Grains according to any one of claims 1 to 4, wherein ZrO₃ + HfO₂ represent 35 to 50% in mass and Al₂O₃ represents 48 to 65% in mass.
 6. Grains according to claims 4 and 5, wherein
ZrO₃ + HfO₂ represent 38-45% in mass, and
SiO₂ represents <0.4% in mass.
 7. Grains according to any one of claims 1 to 6, wherein they contain less than 50ppm of carbon.

8. Grains according to any one of claims 1 to 7, wherein they release in the acid attack test defined in the description, less than 50cm³ of hydrogen per 100 gm of grains.
9. Grains according to claim 8, wherein they release less than 25cm³ of hydrogen per 100 gm of grains.
10. Grains according to any one of claims 1 to 9, wherein they contain as an additive, at least one of the following oxides: yttrium oxide, titanium oxide and magnesium oxide.
11. Grains according to claim 10, characterized by their content of yttrium oxide.

12. Grains according to claim 10 or 11, wherein they contain yttrium oxide at the rate of 0.3 to 2% in mass, and/or titanium oxide at the rate of 1 to 3% in mass, and/or magnesium oxide at the rate of 1 to 2% in mass.
13. Grains according to any one of claims 1 to 12, wherein their structure has mainly eutectic colonies in which inter-lamellar or inter-fibre spaces are less than 4000 angstroms.
14. Grains according to any one of claims 1 to 12, wherein at least 25% among them do not have micro-cracks.
15. Grains according to any one of claims 1 to 14, wherein their grade of grain ranges from F12 to F120.
16. Abrasive tools made up of abrasive grains linked by a binder or placed in layers on a flexible base and held in place by a binder, characterized by the fact that at least one part of the abrasive grains are as defined in any one of the claims 1 to 15.
17. Tools according to claim 16, wherein they are grindstones and the binder is a vitreous mineral binder.
18. Refractory parts made up of alumina-zirconia grains incorporated in the mould, wherein the alumina-zirconia grains are at least in part as defined in any one of the claims 1 to 15.
19. Refractory parts according to claim 18, wherein the alumina-zirconia grains are incorporated in an oxide based mould.
20. Use of refractory parts according to claim 18 or 19 in continuous casting of steel, especially for sliding plates.

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE TERMS OF THE
TREATY OF COOPERATION FOR PATENTS (PCT)

| | |
|--|--|
| <p>(51) International Classifications of Patents 7:</p> <p>C04B 35/109, C09K 3/14, B22D 41/32, B24D 3/14</p> <p>A1</p> | <p>(11) International publication number WO 00/34201</p> <p>(43) Date of international publication June 15, 2000 (15.06.00)</p> |
| <p>(21) International application number: PCT/FR99/03057</p> <p>(22) Date of filing international application: December 8, 1999 (08.12.99)</p> <p>(30) Data on holder of invention: 98/155257 December 9, 1998 (09.12.98) FR</p> <p>(71) Applicant (for all mentioned countries except US): EUROPEAN SOCIETY FOR REFRACTORY PRODUCTS [FR/FR]; 18 Rue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventors, and</p> <p>(75) Inventors and Applicants (<i>only US</i>): ALEONARD. Bruno, Pascal, Albert [FR/FR]; 27 Place des Carmes, F-84000 Avignon (FR). ZANOLI, Alain, Paul, Bernard [FR/FR]; 4 Rue Neuve Saint-Charles, F-84000 Avignon (FR).</p> <p>(74) Assignees: COLAS, Jean-Pierre; Cabinet De Boisse et Colas, 37 Avenue Franklin D. Roosevelt, F-75008 Paris (FR).</p> | <p>(81) Delegate-States: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, patent ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), patent OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)</p> <p>Published</p> <p>With report of international research</p> |

(54) Title: MELTED ALUMINA-ZIRCONIA CERAMIC GRAINS, ABRASIVE TOOLS AND REFRACTORY PARTS PRODUCED FROM SAID GRAINS

(57) Summary

The invention concerns melted alumina-zirconia grains corresponding to the following chemical composition, expressed in mass % $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ 10.60%; Al_2O_3 38 to 90%; SiO_2 <0.8%; impurities <1.2%, characterized in that they have a slightly reduced state such that the grains contain less than 100 ppm of carbon and have: a) a porosity defined by the number of

pores with a size greater than 20 μ m, not more than 6 for grains of grade F24 (European Federation of the Manufacture of Abrasive products F standard), 2 for grains of grade F60 and 1 for grains of grade F100; and b) a tenacity such as defined in the description, of at least 2.5Mpa.m^{1/2} after calcination at 900°C for 4 hours. The invention is useful for making abrasive tools and refractory parts.

~~BEST AVAILABLE COPY~~ MN

THIS PAGE BLANK (USPTO)